

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**Matija Hržina**

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr. sc.  
Suzana Jakovljević

Student:

Matija Hržina

Zagreb, 2017.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Suzani Jakovljević na pristupačnosti te savjetima prilikom izrade rada.

Zahvaljujem laborantima Božidaru Bušetinčanu na pomoći prilikom ispitivanja te Damiru Švecu na izradi kalupa.

Posebna zahvala obitelji koja mi je omogućila školovanje i djevojci na potpori.

Matija Hržina



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
**FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:  
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo  
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum 19-01-2017	Prilog
Klasa: 602-04/17-6/4	
Ur.broj: 15-1703-17-8	

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student:

**Matija Hržina**

Mat. br.: 0035181500

Naslov rada na  
hrvatskom jeziku:

**Ispitivanje tribomehaničkih svojstava dentalnog polimera ojačanog  
morskim školjkama**

Naslov rada na  
engleskom jeziku:

**Tribomechanical properties of dental polymers - seashell based  
biocomposite**

Opis zadatka:

Prirodni materijali posljednjih su godina postali sve češća tema istraživanja u raznim područjima pa tako i inženjerskom. Čestice biološkog porijekla ugrađene u polimernu matricu nazivaju se biokompozitni materijali. Kako bi se produljio vijek trajanja i poboljšala mehanička svojstva dentalnih proteza njihova se polimerna osnova može ojačati biokompatibilnim materijalima u obliku vlakna ili čestica.

U ovom je radu potrebno:

- 1) Istražiti vrste biokompozitnih materijala.
- 2) Izraditi kalupe za potrebna tribomehanička ispitivanja.
- 3) Izraditi uzorke za tribomehanička ispitivanja od hladnopolimerizirajućeg materijala ProBase Cold (koji se primjenjuje za izradu baza dentalnih proteza) ojačanog česticama morskih školjaka.
- 4) Provesti mehanička ispitivanja na suhim i vlažnom uzorcima.
- 5) Provesti klizna ispitivanja trošenja na suhim uzorcima i na uzorcima uronjenim u fiziološku otopinu.
- 6) Analizirati mikrostrukturu biokompozita primjenom skenirajućeg elektronskog mikroskopa.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

17. studenog 2016.


Rok predaje rada:

19. siječnja 2017.

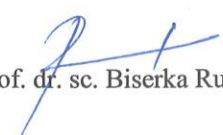
Predviđeni datum obrane:

25., 26. i 27. siječnja 2017.

Zadatak zadao:

  
Izv.prof.dr.sc. Suzana Jakovljević

v. d. predsjednika Povjerenstva:

  
Prof. dr. sc. Biserka Runje

## SADRŽAJ

SADRŽAJ .....	I
POPIS SLIKA .....	III
POPIS TABLICA.....	V
POPIS OZNAKA .....	VI
SAŽETAK.....	VII
SUMMARY .....	VIII
1. UVOD.....	1
2. BIOMATERIJALI.....	3
2.1. Biomaterijali i biokompatibilnost .....	6
3. KOMPOZITNI MATERIJALI.....	8
3.1. Podjela kompozita.....	9
3.2. Kompoziti ojačani prirodnim vlaknima .....	10
3.3. Kompoziti ojačani česticama .....	13
4. MATERIJALI U STOMATOLOGIJI.....	16
4.1. Dentalni amalgam .....	16
4.2. Materijali za izradu nadogradnje prilikom puknuća krunice .....	17
4.3. Materijal za zubne proteze PMMA.....	18
4.3.1. Polimerizacijski postupci .....	19
4.3.1.1. Topla polimerizacija .....	20
4.3.1.2. Hladna polimerizacija .....	21
4.3.2. Nedostaci polimerizacijskog postupka.....	22
5. SVOJSTVA STOMATOLOŠKIH MATERIJALA .....	24
5.1. Svojstva materijala za zubne proteze .....	26
6. METODE RADA .....	28
6.1. Priprema uzoraka .....	28
6.1.1. Izrada kalupa .....	28
6.1.2. Priprema čestica morskih školjaka.....	32
6.1.3. Miješanje praha PMMA te čestica morskih školjaka.....	35
6.1.4. Lijevanje u kalupe te prešanje.....	36
6.1.5. Rezanje uzoraka .....	38
6.2. Određivanje svojstava prema normi EN ISO 14125 .....	41
6.3. Udarni rad loma .....	50
6.4. Ispitivanje tvrdoće uzoraka .....	56
6.5. Tlačno ispitivanje.....	62
6.6. Klizno trošenje .....	66
6.7. Analiza uzoraka skenirajućim elektronskim mikroskopom.....	72
7. ZAKLJUČAK.....	73
LITERATURA.....	74

---

PRILOZI.....	76
--------------	----

## POPIS SLIKA

Slika 1. Slika prikazuje kompozit s ugljičnom matricom i ugljičnim ojačalom .....	9
Slika 2. Krov automobila načinjen od lanenog vlakna.....	12
Slika 3. Luk načinjen od kombinacije prirodnih i ugljičnih vlakana .....	12
Slika 4. Jedna od najčvršćih vreća, izrađena od vlakana jute .....	13
Slika 5. Šupljina zuba ispunjena dentalnim amalgamom [14] .....	17
Slika 6. Krunica kobalt-krom-molibden legure [13] .....	18
Slika 7. Prikaz zubne proteze .....	19
Slika 8. Izgled kalupa za ispitivanje na savojnu čvrstoću te žilavost.....	29
Slika 9. Okvirni izgled kalupa za uzorke korištene za ispitivanje tlačne čvrstoće.....	29
Slika 10. Izgled kalupa za izradu uzoraka za klizno trošenje.....	30
Slika 11. Materijal za izradu kalupa.....	30
Slika 12. Kalup za izradu uzoraka za savojnu čvrstoću te žilavost.....	31
Slika 13. Kalup za izradu uzoraka za ispitivanje tlačne čvrstoće.....	31
Slika 14. Kalup za izradu uzoraka za ispitivanje kliznog trošenja.....	31
Slika 15. Gornja i donja ploča na kalupu .....	31
Slika 16. Slika prikazuje morske školjke korištene kao ojačanje .....	32
Slika 17. Slika prikazuje ručno tučene morske školjke.....	33
Slika 18. Retsch AS 200-uređaj sa sitima .....	34
Slika 19. Slika prikazuje uređaj za miješanje praha PMMA i morskih školjaka PM 100, Retsch .....	35
Slika 20. Unutrašnjost uređaja PM 100.....	35
Slika 21. Čestice morskih školjaka i PMMA uređaju PM 100 .....	35
Slika 22. Prah PMMA [18] .....	36
Slika 23. Monomer [18] .....	36
Slika 24. Preša za polimere .....	37
Slika 25. Slika prikazuje upravljačku ploču .....	37
Slika 26. Slika prikazuje uzorke koji sadržavaju 15% školjaka te uzorak bez čestica.....	38
Slika 27. Uzorci bez čestica .....	39
Slika 28. Kružna motorna pila za rezanje uzoraka .....	40
Slika 29. Uzorci bez čestica školjaka .....	40
Slika 30. Slika prikazuje shematski prikaz ispitivanja savojne čvrstoće i savojnog modula elastičnosti [17] .....	41
Slika 31. Epruveta za ispitivanje savojne čvrstoće [17].....	42
Slika 32. Univerzalna kidalica .....	43
Slika 33. Slika prikazuje uzorke za ispitivanje na univerzalnoj kidalici.....	44
Slika 34. Savojna čvrstoća u mokrom stanju i suhom.....	48
Slika 35. Savojni modul elastičnosti u mokro i suhom stanju. ....	49
Slika 36. Charpy-ev bat.....	51
Slika 37. Udarni rad loma ( $\text{kJ/mm}^2$ ) u mokrom stanju .....	55
Slika 38. Udarni rad loma ( $\text{kJ/mm}^2$ ) u suhom stanju .....	55
Slika 39. Tvrdomer ZWICK & Co Härteprüfgerät 3106 .....	56
Slika 40. Tvrdća u mokrom i suhom stanju .....	61
Slika 41. Univerzalna kidalica WPM EU 40 MOD .....	62
Slika 42. Izgled epruvete za ispitivanje tlačne čvrstoće.....	63
Slika 43. Izgled uzoraka za ispitivanje.....	63
Slika 44. Deformirane (sabijene) epruvete nakon ispitivanja .....	64

Slika 45. Uzorak između dvije plohe prije sabijanja.....	64
Slika 46. Sila potrebna za sabijanje epruvete u mokrom stanju .....	65
Slika 47. Sila potrebna za sabijanje u suhom stanju epruvete.....	65
Slika 48. Uređaj za ispitivanje kliznog trošenja .....	66
Slika 49. Keramika $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	67
Slika 50. Uzorak prije trošenja .....	67
Slika 51. Ispitani uzorci na trošenje .....	68
Slika 52. Vaga E, Mettler .....	70
Slika 53. Prikaz gubitka mase za uzorke u mokrom i suhom stanju .....	71
Slika 54. Uzorak 0% MŠ .....	72
Slika 55. Uzorak 5% MŠ.....	72
Slika 56. Uzorak 10% MŠ .....	72
Slika 57. Uzorak 15% MŠ.....	72



**POPIS TABLICA**

Tablica 1. Postavke mlina .....	33
Tablica 2. Postavke uređaja za prosijavanje.....	34
Tablica 3. Rezultati ispitivanja 0% (mokro stanje) .....	44
Tablica 4. Rezultati ispitivanja 0% (suho stanje) .....	45
Tablica 5. Rezultati ispitivanja 5% (mokro stanje) .....	45
Tablica 6. Rezultati ispitivanja 5% (suho stanje) .....	46
Tablica 7. Rezultati ispitivanja 10% (mokro stanje) .....	46
Tablica 8. Rezultati ispitivanja 10% (suho stanje) .....	47
Tablica 9. Rezultati ispitivanja 15% (mokro stanje) .....	47
Tablica 10. Rezultati ispitivanja 15% (suho stanje) .....	48
Tablica 11. Rezultati ispitivanja 0% (mokro stanje) .....	51
Tablica 12. Rezultati ispitivanja 0% (suho stanje) .....	52
Tablica 13. Rezultati ispitivanja 5% (mokro stanje) .....	52
Tablica 14. Rezultati ispitivanja 10% (mokro stanje) .....	53
Tablica 15. Rezultati ispitivanja 10% (suho stanje) .....	53
Tablica 16. Rezultati ispitivanja 15% (mokro stanje) .....	54
Tablica 17. Rezultati ispitivanja 15% (suho stanje) .....	54
Tablica 18. Uzorak sa 0 % školjaka .....	57
Tablica 19. Uzorak sa 5 % školjaka .....	57
Tablica 20. Uzorak sa 10% školjaka .....	58
Tablica 21. Uzorak sa 15% školjaka .....	58
Tablica 22. Uzorak sa 0% školjaka .....	59
Tablica 23. Uzorak sa 5% školjaka .....	59
Tablica 24. Uzorak sa 10% školjaka .....	60
Tablica 25. Uzorak sa 15% školjaka .....	60
Tablica 26. Rezultati ispitivanja uzorka bez čestica školjaka .....	68
Tablica 27. Rezultati ispitivanja uzorka sa 5% čestica školjaka .....	69
Tablica 28. Rezultati ispitivanja uzorka sa 10% čestica školjaka .....	69
Tablica 29. Rezultati ispitivanja uzorka sa 15% čestica školjaka .....	70

**POPIS OZNAKA**

Oznaka	Jedinica	Opis
$d$	mm	Veličina čestice
$F$	N	Sila
$\sigma$	MPa	Tlačna čvrstoća
$A$	mm <sup>2</sup>	Površina
$\Phi$	mm	Promjer epruvete
$h$	mm	Visina ispitnog uzorka
$l$	mm	Duljina ispitnog uzorka
$t$	s	Vrijeme ispitivanja
$T$	°C	Temperatura
$F_s$	N	Savojna sila
$M_{smax}$	Nm	Maksimalni savojni moment
$L$	mm	Razmak između oslonaca
$R_{ms}$	MPa	Savojna čvrstoća
$F_p$	N	Prekidna sila
$E_s$	Mpa	Savojni modul elastičnosti
$A_{cu}$	kJ/mm <sup>2</sup>	Udarni rad loma
$E_c$	J	Energija loma
$H$	N/mm <sup>2</sup>	Tvrdoća
$F$	N	Sila utiskivanja kuglice
$D$	mm	Promjer kuglice

## **SAŽETAK**

U radu su istražene vrste biokompozitnih materijala. PMMA je miješan u različitim postocima sa česticama morskih školjaka te se izrađivali uzorc. Provedena su ispitivanja na uzorcima te su analizirani dobiveni podaci.

Ključne riječi: biopolimeri, PMMA, morske školjke

## **SUMMARY**

Different sorts of biocomposit were examined in this thesis. PMMA is mixed with sea shell particles in diverse percentage, from which samples were made. Those samples were tested and data analysed.

Key words: biopolymers, PMMA, sea shells

## 1. UVOD

Tema rada su kompoziti ojačani česticama za primjenu u stomatologiji. Kada se govori o stomatološkim materijalima misli se na one materijale koji se koriste u različitim stomatološkim zahvatima, bez obzira jesu li određeni za stalnu ili privremenu primjenu u ustima pacijenta ili se, pak, koriste u zubotehničkom laboratoriju tijekom izradbe nadomjestaka. Stomatolog i zubni tehničar dnevno koriste različite vrste materijala, vjerojatno veći broj nego li se koristi u bilo kojoj drugoj profesiji.

U svrhu uspješnog rukovanja stomatološkim materijalima, u kliničkoj i laboratorijskoj stomatologiji, neophodno je poznavati njihova mehanička, fizikalna, kemijska i biološka svojstva, kao i tehnološki postupak primjene pojedinog materijala. Stoga je očito kako se temeljna saznanja crpe iz triju temeljnih znanstvenih disciplina, kao što su fizika, kemija i biologija. U promatranju postojećih, poboljšanju ili traženju novih materijala, vrlo je važno uskladiti saznanja iz svih navedenih područja znanosti. [1]

Znanstveni i stručni rad u području stomatoloških materijala posebno je zahtjevan zbog toga što njihova svojstva izravno ovise o brojnim okolnostima. Ona ovise ne samo o sastavu i međusobnom odnosu pojedinih sastojaka u nekom materijalu već i o odnosu toga materijala prema promjenjivim okolnostima u usnoj šupljini. Greške i uspjesi u zubotehničkoj i kliničkoj praksi izravno su povezani s ispravnim odabirom materijala. Stalno valja imati na umu kako materijal treba imati odgovarajuća svojstva za specifičnu primjenu te da se koriste ispravno i dosljedno, što znači da se u njihovoj primjeni treba strogo pridržavati uputa proizvođača. Brojni su materijali, prema vrsti njihove namjene, a također i po svojstvima, međusobno vrlo različiti. U ovisnosti o laboratorijskoj i ambulantnoj primjeni, svojstva im variraju od tvrdih do izrazito mekih i fleksibilnih, od čvrstih do krhkih itd. Neki su materijali za stalnu ili privremenu primjenu u ustima, dok su drugi za laboratorijsku. Svi oni trebaju izdržati različite utjecaje promjenjive okoline, kao što su promjene u temperaturi, kiselosti, vlažnosti, tlaku i dr. Naime, cilj je da svi materijali budu što trajniji, a njihova svojstva postojana u takvoj okolini. Tako, primjerice, temperatura u usnoj šupljini varira između 32°C do 37°C, u ovisnosti o vanjskoj temperaturi i otvaranju usta. Međutim, unošenjem različite hrane i pića, temperatura može doseći i raspon od 0°C do 70°C. Slina ima pH od 4 do 8,5. Kisela pića ili neki lijekovi mogu taj pH znatno promijeniti, pa su tako

zabilježene vrijednosti pH sline u rasponu od 2 do 11. Žvačni tlak po milimetru kvadratnom zubne površine ili restorativnog materijala može biti neznatan ali i doseći veličinu od više kilograma. Sve spomenute, te druge okolnosti i uvjeti u oralnoj sredini, mogu utjecati na mehanička, fizikalna i kemijska svojstva i trajnost materijala. Suprotno tome, biološka svojstva materijala mogu štetno djelovati na svoju okolinu, tj. na oralnu sluznicu i mijenjati oralnu sredinu, te na taj način, u manjoj ili većoj mjeri, naškoditi lokalno ili sustavno.

Uspješno rukovanje i primjena različitih materijala podrazumijeva poznavanje njihovih svojstava i ponašanja u uvjetima njihove namjene. Materijale koji se koriste isključivo u ambulantni, npr. materijale za zubne ispune, liječenje zuba i sluznice te sl., kojima rukuju isključivo stomatolog i stomatološka sestra, pa se stoga očekuje da ih upravo oni dobro poznaju. Drugi se materijali koriste samo u zubnom laboratoriju, pa njihove karakteristike mora poznavati zubni tehničar, ali i stomatolog, kako bi se mogli sporazumjeti o njihovoj namjeni, rukovanju, te o svim mogućim problemima u svezi s njihovim korištenjem. Na kraju, s nekim materijalima, kao što su npr. različita otisna sredstva, rukuje se u ambulantni i u laboratoriju. To znači, da o ispravnom postupanju s njima trebaju imati potrebno znanje stomatološka sestra, stomatolog i zubni tehničar, kako bi primjena bila kvalitetna, a moguće greške svedene na minimum. [2]

## 2. BIOMATERIJALI

Biomaterijali su biološki materijali te materijali koji se koriste za ugrađivanje te nadomještavanje u živom tkivu. Prvi materijali koji su upotrebljavani za nadomještavanje pojedinih dijelova tijela poznati su već nekoliko tisuća godina. Takav je biomaterijal zlato. U moderna vremena se počinje koristiti nehrđajući čelik koji ima dobru toplinsku i električnu vodljivost. S vremenom su se čeliku počeli dodavati legirani elementi koji su mu povećali mehanička svojstva i produžili korozijsku postojanost u tkivu. Kako je razvoj implantata napredovao, tako su se uvodili i novi metali i njihove legure kao što su kobalt krom legure te titan i njegove legure.

Ako pogledamo dublje u povijest neka arheološka nalazišta su otkrila da su već stari Rimljani upotrebljavali neke od implantata kao što su žice od zlata koje su držale ispadnuti zub na mjestu. Žice su bile učvršćene na susjedne zdrave zube. Umjetne oči, uši, zube i nosove su otkrili kod egipatskih mumija. Kinezi i Indijci su upotrebljavali vosak i smolu za rekonstrukciju vanjskih dijelova tijela. Uz upotrebu znanja iz medicine, biologije, kemije i fizike materijala, primjena biomaterijala se u zadnjoj polovici stoljeća jako razvila i unaprijedila. [4]

U pedesetim godinama dvadesetog stoljeća počeli su se razvijati umjetni materijali – polimeri i kompoziti. Glavna prednost tih materijala jest manja masa, te bolja mehanička svojstva, posebice čvrstoća, žilavost i tvrdoća.

Općenito, inertni biomaterijali imaju specifična fizička svojstva, veliku mehaničku čvrstoću i tvrdoću (1000–4500 MPa, Youngov modul od 150–400 GPa), veliku otpornost na krhanje, lomljenje, veliku savitljivost i stlačivost. Kemijska i fizička svojstva inertnih biomaterijala ovise o sastavu materijala, čistoći sirovina, veličini čestica te temperaturi sinteriranja, što je posebno važno kod keramika. Tako na primjer, u skladu s visokim zahtjevima International Standard Organization (ISO),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kao jedna od najraširenijih biokeramika u medicini i stomatologiji mora biti visoke čistoće ( $> 99,5 \%$ ), velike gustoće  $> 3,94 \text{ gcm}^{-3}$  i s česticama veličine  $< 4,5 \mu\text{m}$ . Neznatno odstupanje od ISO-standarda mijenja svojstva materijala. Tako se pokazalo da mala količina  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  ili alkalijskih oksida potiče rast čestica na veličinu  $> 7 \mu\text{m}$  što rezultira smanjenjem mehaničke čvrstoće za oko 20 %.

Dvije su bitne karakteristike koje živo tkivo ima, a ovi ih materijali ne posjeduju, samoobnova i mogućnost prilagođavanja strukture i svojstava mehaničkom opterećenju i protoku krvi. Zbog tih je nedostataka istraživanje biomaterijala u posljednjih dvadesetak godina krenulo u smjeru pronalaženja druge generacije materijala koji pokazuju bioaktivnost.

Bioaktivnost se definira kao sposobnost materijala da u kontaktu s tjelesnom tekućinom na svojoj površini potakne specifični biološki odgovor organizma, što rezultira stvaranjem veze s tkivom. Lijep primjer bioaktivnih materijala su bioaktivna stakla (sastava  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ ) koja su danas u širokoj primjeni kao medicinski implantati u periodontici te oralnoj i maksiofacijalnoj kirurgiji.

Posljednja su istraživanja pokazala da je biološka aktivnost tih stakala posljedica aktivacije sedam porodica gena koji se nalaze u stanicama kostiju. Aktivirani geni stvaraju različite proteine i služe kao čimbenici rasta i potiču množenje novih stanica kostiju (osteoblasta). Ključni čimbenik tog biološkog odgovora je kontrolirano otapanje površine bioaktivnog stakla koje rezultira stvaranjem specifičnog površinskog sloja koji predstavlja biološki aktivan supstrat za “sidrenje” i rast novih stanica kostiju i tkiva. Veliki se naponi ulažu u istraživanja da bi se razumjeli kemijski i biološki mehanizmi koji se odvijaju u tijelu kada se ugradi bioaktivni implantat. Međutim, ti mehanizmi još u potpunosti nisu razriješeni.

Sredinom 80-tih godina bioaktivni su se materijali različitog sastava i oblika (zrna, prah, niti različitih dimenzija) počeli intenzivno koristiti u ortopediji i stomatologiji. Danas postoji čitav niz komercijalnih bioaktivnih materijala koji se intenzivno upotrebljavaju u svim područjima medicine.

Osim bioaktivnih materijala, drugoj generaciji biomaterijala pripadaju i tzv. resorbirajući biomaterijali. Ti se materijali u tjelesnoj tekućini kontrolirano otapaju i postupno zamjenjuju obnovljenim tkivom. Krasan su primjer tih biomaterijala polimeri građeni od polimljične (PLA) i poliglikolne (PGA) kiseline koji se u tijelu hidrolitički potpuno razgrade na  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Polimerne se pločice ili vijci koriste za učvršćivanje slomljenih kostiju. Zanimljivo je naglasiti da je mehanička čvrstoća i elastičnost tih implantata vrlo slična prirodnoj kosti, tako da u početnoj fazi nakon ugradnje, izvrsno učvršćuju kost. Taj je period dovoljan da kost počinje rasti na mjestu ugradnje, a polimerni se implantat nakon toga počinje otapati do potpune razgradnje. Ipak, bioresorbirajući polimeri nemaju dovoljnu mehaničku



čvrstoću za povezivanje i učvršćivanje kostiju kod složenijih lomova, pa se u tom slučaju koriste kompoziti od staklenih niti i polimera. Jedan je takav primjer kompozit staklenih niti sastava  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$  koji ima početna mehanička svojstva bolja od polimera, a njegov se Youngov modul mijenja od 40 do 60 GPa ovisno o količini dodanog  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Većina se navedenih biomaterijala upotrebljava kao implantati za učvršćivanje i obnovu kostiju ili zuba.

Dok je druga generacija biomaterijala dizajnirana ili kao bioaktivna ili kao resorbirajuća, kod treće generacije biomaterijala ta se dva svojstva isprepliću sa svrhom da novi materijal pomaže tkivu da se samo obnovi. Drugim riječima, treća generacija biomaterijala dizajnirana je tako da potiče stanični odgovor na molekulskom nivou, čime se aktiviraju geni koji pomažu obnovu živog tkiva. Istraživanja tih biomaterijala idu u smjeru nove grane biomedicine tzv. tkivnog inženjeringa (eng. tissue engineering). Jedan se pravac tkivnog inženjeringa odnosi na rast stanica tkiva na resorbirajućoj podlozi izvan tijela. Podloga s tkivom ugrađuje se u tijelo na bolesno ili oštećeno mjesto. Nakon nekog vremena podloga se resorbira i zamjenjuje sa živim tkivom koje se prilagođuje fiziološkom okruženju. Tkivni inženjering uključuje biomaterijale u različitim oblicima kao prah, otopina, pjena ili mikrozrnca koji potiču rast lokalnog tkiva. Bioaktivni materijali otpuštaju kontroliranom brzinom produkte ionske disocijacije ili faktore rasta kao što su morfogeni proteini kosti i na taj način aktiviraju stanice i promoviraju obnovu tkiva.

Zanimljiv primjer treće generacije biomaterijala su polimeri na čijoj su površini ugrađeni proteini, peptidi i druge biomolekule koje oponašaju okolinu izvanstanične matrice i tako potiču višefunkcionalnu staničnu površinu. Ti stanični transplantati obećavaju mnogo u liječenju na primjer neuroloških bolesti. PLA/PGA kopolimeri upotrebljavaju se za ugradnju faktora rasta živaca (eng. nerve growth factor (NGF)) koji se otpuštaju u tijelu kontroliranom brzinom i tako promiču rast živčanog tkiva.

Treća generacija biomaterijala može se upotrebljavati za aktiviranje gena u području prevencije i održavanja zdravog tkiva. [4]

Upotreba biomaterijala je iz godine u godinu sve veća, a najviše zbog većeg udjela starije populacije kojima su potrebna pomagala kod kretanja, a tako i nažalost i među mladom populacijom koji stradavaju u prometnim nesrećama.

Bez obzira na to da se mnogi dijelovi proizvode serijski, cijena pojedinih komada je i dalje visoka, ponajprije zbog ulaganja u razvoj novih materijala koji bi ostali trajno u živom tkivu.

Biomaterijali se ne upotrebljavaju samo za izradu implatata nego se također upotrebljavaju za uzgajanje staničnih kultura, za testiranje krvnih proteina u kliničkim laboratorijima, kod procesiranja biomolekula u biotehnologiji te za stanično – silikonske biočipove.

Biomaterijali se rijetko sami upotrebljavaju. U većini slučajeva se integriraju u određene medicinske naprave i implantate. [5]

## **2.1. Biomaterijali i biokompatibilnost**

Poželjna svojstva biomaterijala definiraju se pojmom biokompatibilnosti, tj. sposobnošću materijala da pobudi prikladan biološki odgovor na mjestu primjene. Biokompatibilnost podrazumijeva harmonično međudjelovanje između domaćina, materijala i očekivane funkcije materijala. Inicijalna biokompatibilnost može se promijeniti tijekom vremena zbog korozije ili umora materijala, zatim zbog promjene stanja domaćina (bolest, starenje) ili zbog promjene opterećenja, zbog promijenjene funkcije (promjene u okluziji). Iako se svaki materijal odobren za medicinsku upotrebu (npr. Oznaka CE na pakiranju, prema europskim standardima) smatra biokompatibilnim, na kliničaru je da procijeni opće i lokalno stanje domaćina te planira poželjno opterećenje tako da postigne sklad između svih čimbenika. Procjena biokompatibilnosti materijala uključuje više vrsta bioloških testiranja, testiranje fizikalnih svojstava (mehanička, korozivna) i procjenu između rizika i dobrobiti. [3]

Biokompatibilnost je opisni pojam koji se odnosi na biološku prihvatljivost i podnošljivost materijala korištenih u medicini i stomatologiji.

Pod biokompatibilnošću podrazumijeva se izostanak značajne interakcije između materijala i okolnog tkiva. Idealno biokompatibilan materijal trebao bi biti kombiniran od niza “ne”: nerazgradljiv, neiritirajući, netoksičan, nekancerogen i nealergizirajući. S obzirom na činjenicu da vrlo malo materijala doseže pojam “inertnosti” u tijelu. [3]

Vjerojatno nema materijala s 0% utjecaja na tkivo.

Biokompatibilnost se dijeli na površinsku i strukturnu biokompatibilnost implatata.

Površinska biokompatibilnost znači biološku, kemijsku i fizikalnu usklađenost implatata s tijelom.

Strukturna biokompatibilnost predstavlja optimalnu prilagodbu mehaničkom ponašanju tkiva. Tako je strukturna biokompatibilnost povezana sa mehaničkim svojstvima implatata: modul elastičnosti, čvrstoća, oblik implatata i minimalna međufaza napetosti na dodiru između implatata i tkiva.

Za optimalnu interakciju između biomaterijala i tkiva su potrebne i površinska i strukturna kompatibilnost. Definicija biomaterijala i biokompatibilnosti nas postavljaju pred činjenicu da biomaterijale proučavamo dublje od ostalih materijala sa kojima se bavi tehnologija materijala.

Svaki materijal karakteriziran je skupom svojstava koja ga opisuju te čine pogodnim za određeno polje primjene. Materijali po podrijetlu mogu biti prirodni ili umjetni te raznovrsni (metali i legure, polimeri, keramike, kompoziti, poluvodiči, biomaterijali). Biomaterijali su razne vrste materijala koji se ugrađuju u ljudsko tijelo te moraju biti netoksični, ne smiju korodirati, niti na drugi način reagirati s okolnim tkivom. Kao biomaterijale možemo koristiti metale, keramiku, polimere kompozite te poluvodiče.

U međudjelovanju s okolnim tkivom može doći do:

- a) citotoksičnosti, pri čemu je destruktivno djelovanje vidljivo na razini stanice;
- b) genotoksičnosti, kod koje je vidljiv štetan utjecaj na genetski materijal i
- c) reakcija preosjetljivosti, kod kojih dolazi do pretjeranog odgovora imunološkog sustava na strano tijelo. [5]

### 3. KOMPOZITNI MATERIJALI

Kompozitni materijali ili ukratko kompoziti su dobiveni umjetnim spajanjem dvaju ili više materijala različitih svojstava s ciljem dobivanja materijala takvih svojstava kakva ne posjeduje niti jedna komponenta sama za sebe. Time se mogu postići neobične, odnosno kod drugih materijala neuobičajene kombinacije svojstava, kao što su krutost, čvrstoća, težina, ponašanje pri visokim temperaturama, kemijska postojanost (antikorozivnost), tvrdoća ili vodljivost (električna i toplinska).

Matrice koje se koriste u kompozitima mogu biti polimerne, keramičke ili metalne. Ojačala se mogu podijeliti prema obliku (vlakna ili čestice), prema rasporedu (kontinuirana i diskontinuirana) i prema materijalu (metalna, staklena, prirodna i dr.). Vlakna se dijele na vlakna, viskere i žice. Postoje slojeviti kompoziti i sendvič konstrukcije. S obzirom na svojstva matrice imaju manji modul rastezljivosti dok ojačala imaju i do 50 puta veću čvrstoću i 20 do 150 veću krutost. Kompoziti imaju više specifične čvrstoće i specifične module elastičnosti u odnosu na tradicionalne materijale, što omogućuje smanjenje težine. To pak rezultira s porastom efikasnosti strukture, smanjenjem troškova energije i materijala. Dodatne prednosti kompozita su i otpornost na umor i koroziju, niski troškovi proizvodnje, mogućnost podešavanja toplinskih karakteristika (toplinska istezljivost i vodljivost), prigušivanje vibracija, te fleksibilnost konstrukcije.

Doba suvremenih kompozita započelo je oko 1960. s razvojem borovih vlakana, koja su osim visoke specifične čvrstoće nudila i visoku specifičnu krutost. Daljnji razvitak raznih vrsta vlakana bio je popraćen i razvojem tehnologije matričnih smola. Posljednjih godina istraživanja u svijetu su se usmjerila na pronalaženje i izradu novih tipova kompozita koji su jeftiniji, lakše se prerađuju i recikliraju, manje zagađuju okoliš i kod kojih je izvor sirovina neovisan o naftnim derivatima. Riječ je o kompozitima koji sadrže prirodna ojačala kao što su to juta, kenaf, konoplja, lan, pamuk i sl. Za takvu vrstu kompozita se upotrebljavaju polimerne matrice. [6]

### 3.1. Podjela kompozita

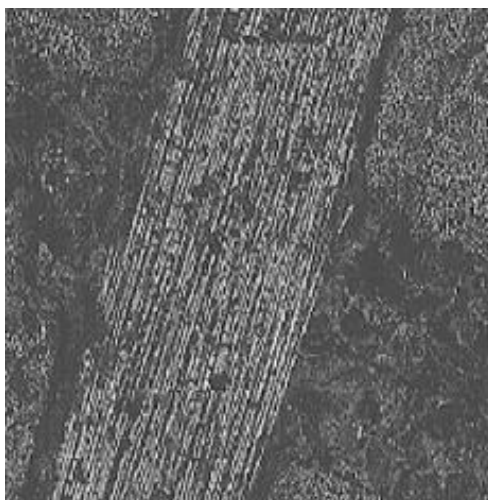
Temeljna podjela kompozita je prema materijalu matrice gdje je: [7]

- velikim početnim slovima naziva vrste materijala matrice (na engleskom jeziku),
- slovom M– matrica (en. matrix),
- slovom C– kompozit (en. composite).

pa prema tome imamo tri glave skupine: [7]

- metalni kompoziti MMC (e. Metal matrix composite)
- polimerni kompoziti PMC (e. Polymer Matrix Composite)
- keramički kompoziti CMC (e. Ceramic matrix composite)

Najčešće primjenjivi kompoziti su kompoziti sa polimernom matricom, rjeđe primjenjivi su kompoziti s metalnom matricom, a kompoziti s keramičkom matricom se rijetko primjenjuju izuzetak je beton. U ovoj podjeli su izostavljeni prirodni i CCC kompoziti. CCC kompoziti, slika 3, su kompoziti s ugljičnom matricom i ugljičnim ojačalom [7].



**Slika 1. Slika prikazuje kompozit s ugljičnom matricom i ugljičnim ojačalom**

Svakoj od ovih skupina dodaci se dodavaju radi smanjenja nedostataka osnovnog materijala, pa tako metalnoj matrici radi smanjene trajne deformacije pri višim temperaturama, kompozitima s keramičkom matricom se dodacima povećava žilavost, dok se kod kompozita s polimernom matricom povećava čvrstoća i krutost. [7]

Kompoziti se također mogu dijeliti prema: [8]

- materijalu ojačavala (kompoziti sa staklenim vlaknima ili s metalnim ojačanjem)
- obliku ojačavala (vlaknasti kompoziti, kompoziti sa česticama)
- rasporedu ojačavala (kontinuirani kompoziti, diskontinuirani kompoziti)
- postupku izrade (izravno prešani kompoziti, namotavani kompoziti)
- primjeni (konstrukcijski kompoziti, elektrotehnički kompoziti)

Najviše se koriste kompoziti s polimernom matricom. Ti kompoziti su zastupljeni u raznim granama industrijske proizvodnje (automobilskoj industriji, brodogradnji, građevinarstvu, elektrotehnici i elektronici, zrakoplovstvu, vojnoj industriji, te u svemirskim programima) gdje vrlo uspješno zamjenjuju klasične konstrukcijske materijale.

Prednosti kompozita: [8]

- visoka specifična čvrstoća (odnos čvrstoće i težine)
- specifična krutost
- mogućnost izrade složenih oblika
- otporni na djelovanje korozije
- niska ulaganja u proizvodnu opremu
- trajnost.

### **3.2. Kompoziti ojačani prirodnim vlaknima**

Proizvodnja sirovina, materijala i proizvoda, njihova uporaba i odlaganje imaju značajan gospodarski i ekološki utjecaj. Iskoristivost sirovina i ekološka prihvatljivost može se povećati zatvaranjem kruga, tj. stvaranjem oporabljivoga i trajnoga proizvoda, ali isto tako i korištenjem obnovljivih izvora sirovina. Zbog toga je upotreba prirodnih vlakana u kompozitima u neprestanom rastu. Prilikom razvoja bilo koje industrijske grane potrebno je imati na umu dugoročnu dostupnost sirovina. Kako bi se osigurala trajna opskrba prirodnim

vlaknima, nužno je poticati razvoj poljoprivredne proizvodnje i zdravih ekosustava. Takva poljoprivreda označava ravnotežu između očuvanja prirodnih dobara i njihova korištenja, kako na lokalnomu tako i na globalnomu planu. To pretpostavlja trajni uzgoj biljaka s vlaknima, skrb o korištenju poljoprivrednih dobara i očuvanje ekosustava, zapošljavanje siromašnog stanovništva te preusmjeravanje sadnje biljnog materijala za ojačalo a ne za opijate.[9]

Primjena kompozita s prirodnim vlaknima:

- automobilska industrija,
- brodogradnja,
- medicina,
- izrada sportskih rekvizita,
- građevinarstvo,
- izrada namještaja,
- ručna izrada košara, vreća i slično



**Slika 2. Krov automobila načinjen od lanenog vlakna**



**Slika 3. Luk načinjen od kombinacije prirodnih i ugljičnih vlakana**





Slika 4. Jedna od najčvršćih vreća, izrađena od vlakana jute

### 3.3. Kompoziti ojačani česticama

Za ojačanje kompozitnog materijala mogu se upotrijebiti ne samo vlakna, već i čestice od tvrdog i krhkog materijala koje su jednolično raspoređene u mekanoj i duktilnoj matrici. Ta je struktura slična onoj mnogih dvofaznih disperzijski ojačanih metalnih legura. Ipak, kod kompozita se za ugradnju disperziranih čestica ne primjenjuje transformacija faza [10,11].

S obzirom na veličinu čestica i način na koji utječu na ukupna svojstva kompozita, kompozite s česticama možemo podijeliti u dvije velike skupine [11]:

- kompoziti s disperzijom (malim česticama - čestice  $< 0,1 \mu\text{m}$ ),
- kompoziti s velikim česticama (čestice  $> 1 \mu\text{m}$ ).

Kod kompozita s disperzijom, povišena čvrstoća postiže se ekstremno malim česticama disperzirane faze koje usporavaju gibanje dislokacija. Razmatranje ovog mehanizma očvršćivanja je na nivou atoma. Kod kompozita s velikim česticama mehanička svojstva su poboljšana djelovanjem samih čestica. Volumni se udjel čestica kod kompozita s disperzijom kreće do 15 %, a za kompozite s velikim česticama taj je udjel veći od 20 %. Jedna od najvažnijih razlika između kompozita s česticama i onih s vlaknima direktno proizlazi iz njihove građe. Kompoziti s česticama općenito su izotropni, tj. njihova svojstva (čvrstoća, krutost itd.) identična su u svim smjerovima, za razliku od kompozita s vlaknima koji su često anizotropni, te svojstva variraju s obzirom na položaj vlakna. Anizotropnost se može djelomično prevladati slaganjem više slojeva ojačanja različite orijentacije pri čemu se dobiva slojeviti kompozit [10,11].

Male čestice disperzirane su u matrici, a dimenzije su im od 10 nm do 250 nm. Svojom prisutnošću male čestice ometaju gibanje dislokacija matrice, te je na taj način ojačavaju. Kompoziti s dodanim malim česticama se zbog toga nazivaju disperzijski ojačanim kompozitima. Za učinkovito ometanje gibanja dislokacija matrice, disperzirane male čestice moraju biti tvrde (oksidi metala), a učinak ojačanja osim o tvrdoći ovisi i o veličinama, oblicima, količinama i raspodjelama disperziranih čestica. U materijalu matrice se disperzirane čestice ne smiju otapati niti s njom kemijski reagirati. S druge strane male čestice moraju biti čvrsto povezane s materijalom matrice [12].

Pri sobnoj temperaturi disperzijom ojačani kompoziti nisu čvršći od dvofaznih metalnih legura. Međutim, budući da do katastrofalnog omekšavanja disperzijom ojačanih kompozita ne dolazi pri pregrijavanju, porastu zrna ili povećanju disperzirane faze, čvrstoća puzanju ovih kompozita veća je od one kod precipitacijski očvrnutih legura. Za stabilnost pri visokim temperaturama disperzirana faza ne smije biti gruba (krupna) [9].

Svojstva disperzijom ojačanih kompozita mogu se optimirati uzimanjem u obzir sljedećih smjernica [9]:

- - disperzirana (raspršena) faza, tipičan primjer je tvrd i stabilan oksid, treba biti djelotvorna zapreka klizanju (smicanju),
- - materijal koji služi kao disperzija treba biti optimalne veličine, oblika, raspodjele i udjela (količine),

- - disperzirani materijal treba biti male rastvorljivosti u materijalu matrice (npr.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ne otapa se u aluminiju, dakle taj materijal je djelotvoran dispergent za legure aluminija),
- - između matrice i raspršenog materijala treba postojati dobra povezanost (slaba rastvorljivost raspršenog materijala u matrici može doprinijeti dobrim i čvrstim vezama).

Dodane velike čestice ne mogu učinkovito spriječiti gibanje dislokacija matrice, te na taj način ne ojačavaju matricu. Pri opterećivanju kompozita jednako se deformiraju matrica i dodane čestice, ali se u matrici i dodanim česticama javljaju različita naprezanja. Kako bi se snizila cijena proizvoda, često se kompozit formira uz dodavanje matrici jeftinijih velikih čestica [12].

## 4. MATERIJALI U STOMATOLOGIJI

U stomatologiji se koriste brojni plastični materijali (umjetne smole), a učestalo se nazivaju i polimerima. Akrilati i ojačani akrilni polimeri primjeri su takvih materijala, a poglavito se koriste u stomatološkoj protetici. Akrilni plastični materijali su u svakodnevnoj praksi najbolje prihvaćeni te se najčešće koriste. Smatra se kako čine oko 95% polimera korištenih u stomatološkoj protetici.

Mobilne, djelomične i potpune proteze, još uvijek su u učestaloj uporabi u rehabilitaciji stomatognatskog sustava. Najčešće se izrađuju iz polimera za bazu proteze, uglavnom poli (metil-metakrilata), ukratko PMMA. Iako s brojnim dobrim i klinički prihvatljivim svojstvima, ovaj materijal ima i nedostataka, tj. krhak je. Žvačni sustav „proizvodi“ naprezanja protezne baze stotine tisuća puta godišnje, uz učestali slom protezne baze, što predstavlja klinički nedostatak, neugodu i dodatne troškove korisnicima mobilnih proteza. [5]

Gledajući sa stomatološkog stajališta, stomatolozima je izrazito bitno kod materijala:

- kemijski sastav materijala
- mehaničko fizikalna svojstva
- vezna čvrstoća
- estetika
- boja
- postojanost u ustima
- mogućnost prerade i obrade

U idućim poglavljima bit će navedeni materijali koji se koriste u stomatologiji. [5]

### 4.1. Dentalni amalgam

Dentalni amalgam slitina je žive s jednom ili više kovina (srebro, kositar, bakar i dr.). Naziv amalgam potječe od grčkih riječi : a = ne i malagma = smekšanje. Radi svojih svojstava dugo je važio kao najčešće upotrebljavani materijal za ispune stražnjih zubi.

Prednosti su dentalnog amalgama: iznimna otpornost na djelovanje žvačnih sila, jednostavna primjena u ambulantnim uvjetima i pristupačna cijena. Nedostatci dentalnog amalgama su: opsežnost brušenja zdravog tkiva radi amalgamskog ispuna, neprirodnost njegove boje i moguća toksičnost zbog velikog udjela žive u sastavu ove slitine. [15]



Slika 5. Šupljina zuba ispunjena dentalnim amalgamom [14]

#### 4.2. Materijali za izradu nadogradnje prilikom puknuća krunice

Za lijevanje modela individualno izrađenih nadogradnji koriste se zlatno-platinske legure, srebrno-paladijeve legure, titan i njegove legure, krom-kobalt-molibden legure, nikal-krom legure itd., budući da navedene legure imaju najbolju kombinaciju čvrstoće i otpornosti prema koroziji. Čelik je neznatno čvršći u odnosu na druge materijale, ali je nepovoljniji zbog korozivnosti, osobito ukoliko je pozlaćen. Nasuprot njemu, najotporniji na koroziju i najbiokompatibilniji je titan, međutim, osobito kada je titanska nadogradnja cementirana cinkfosfatnim cementom, nije vidljiva na rendgenskoj slici, što je svakako veliki nedostatak. [13]



Slika 6. Krunica kobalt-krom-molibden legure [13]

#### 4.3. Materijal za zubne proteze PMMA

Najčešće korišteni polimeri za izradbu baze proteze su poli metil-metakrilati, skraćeno PMMA. Prvi protezni polimeri ove vrste bili su linearni poli metil-metakrilati, dok se danas koriste umjereno umreženi. Glavni sastojak praha (PMMA) su zrnca, dobivena mehaničkim usitnjavanjem većih komada polimera, ili mikro-perle, dobivene suspenzivnom polimerizacijom monomera u vodi, veličine do 100  $\mu\text{m}$ . PMMA prah je proziran, staklastog izgleda, kojemu se još dodaju inicijator (benzoi peroksid), anorganski (soli kadmija ili željeza) ili organski pigmenti, opakeri (titan-oksidi i cink-oksidi) i plastifikator (di-butil-ftalat). Glavni sastojak momomerske kapljevine je MMA (metil-metakrilat), bistra i lako hlapljiva tekućina koja ključa na 100,3°C, u kojoj se još nalazi inhibitor (hidrokinon) i umreživač (etilen-glikol-di-metakrilat). Inhibitor produžuje vrijeme skladištenja i sprječava da se monomer pri sobnoj temperaturi polimerizira pod utjecajem svjetla, jer je MMA kapljevina vrlo podložna adicijskoj polimerizaciji putem stvaranja slobodnih radikala. Stoga još MMA treba biti pakirana u bočicama s tamno-smeđim staklom. Umreživač ima ulogu poboljšati fizikalna svojstva polimerizata, kao što je otpornost od nastanka napuklina pri učestalom svijanju u uporabi.

PMMA prah i MMA kapljevina se miješaju u volumskom omjeru 3 ili 3,5 dijelova praha s 1 dijelom kapljevine (težinski omjer je 2,5:1).

Kada je omjer presuh (previše praha), tada sva zrnca PMMA praha nisu ovlažena niti u polimerizaciji povezana, pa nastaje granularnost (granularna poroznost). Ukoliko je omjer prevlažan (previše kapljevine), ili kada manjka akrilatnoga tijesta, tada se javlja kontrakcija, pri čemu se javljaju mikroskopske šupljine u čitavoj bazi proteze (kontrakcijska poroznost).



**Slika 7. Prikaz zubne proteze**

Slika iznad prikazuje zubnu protezu izrađenu od poli metil metakrilata nakon što je izvađena iz kalupa. Vidljivo je da na sebi ima višak materijala koji će se dodatnom obradom ukloniti. [14]

#### **4.3.1. Polimerizacijski postupci**

Najrašireniji, a valja naglasiti i najbolji način izradbe baze mobilnih proteza, još uvijek je toplinska polimerizacija. Ona podrazumijeva da se akrilatno tijesto, nastalo miješanjem PMMA praha i MMA kapljevine, stavlja u suvišku u dvodijelni kalup, što zovemo tlačnom tehnikom polimerizacije ili se ubrizgava pod pritiskom u posebne kalupe, a pritisak ostaje do kraja polimerizacijskog postupka. S obzirom na trajanje postupka i način kalupljenja, imamo nekoliko podvrsta polimerizacijskih postupaka.

#### 4.3.1.1. Topla polimerizacija

Uobičajena topla polimerizacija (klasična, konvencionalna), s obzirom na trajanje postupka, može biti kratkotrajna (do 2 sata), srednjeg trajanja (2-6 sati) i dugotrajna (6-14 sati). Kalupi se stavljaju u vodu sobne temperature, u aparat za polimerizaciju s automatskom kontrolom trajanja i temperature postupka polimerizacije. Voda u aparatu se postupno zagrijava, a pri porastu temperature, oko 70°C, aktivira se inicijator (benzoil peroksid), kada se počnu stvarati slobodni radikali benzoil peroksida. Stvaranje slobodnih radikala vodi rastvaranju dvostrukih veza između atoma MMA molekule, čime su one spremne povezati se s drugim MMA molekulama i polimerskim lancem PMMA praha. Popratna pojava ovakve kemijske reakcije je porast temperature u akrilatnom tijestu, koja može doseći i do 200°C, jer se radi o egzotermnoj reakciji. Kako monomer ključa na 100,3°C, tako dolazi do isparavanja monomera prije nego li je bio polimeriziran. Posljedica je plinska poroznost protezne baze, gdje se radi o pojavi nakupina mjehurića u debljim slojevima protezne baze i udaljenim mjestima baze od izvora topline. Ukoliko se porast temperature vodene kupelji u aparatu, pri 70°C zadrži na toj temperaturi u trajanju od barem pola sata, egzotermna reakcija, tj. porast temperature u akrilatnom tijestu biti će manje izražen, pa neće prijeći granicuključanja monomera. Nakon toga vremena temperatura vode može se postupno dizati. Pri temperaturi od 90°C svi su radikali stvoreni, a polimerizacijski postupak može biti dovršen pri 100°C, što je bitan preduvjet da sve molekule MMA budu polimerizirane s PMMA prahom u jedinstveni polimerski lanac. Pri temperaturi od 100°C postupak mora trajati barem pola sata. Ukoliko izostane polimerizacijski postupak pri 100°C, ili je kraćeg trajanja, u proteznoj će bazi biti previše neispolimeriziranog monomera (ostatni ili rezidualni monomer). Opisani tijek polimerizacijskog postupka, s vremenom zagrijavanja vodene kupelji od sobne temperature do 70°C i u drugoj fazi od 70°C do 100°C, te kasnijim postupnim hlađenjem kupelji, ukupno traje oko 2 sata. U proteznim bazama, tako polimeriziranim (kratkotrajni postupak), ima oko 1,5% do 2% ostatnog monomera. Najbolji je dugotrajni postupak, pri kojem polimerizacija na temperaturi od 70°C traje oko 6-7 sati, a na temperaturi od 100°C 2-3 sata. U tako polimeriziranim proteznim bazama ima samo oko 0,1% do 0,2% ostatnog monomera, što znači kako je proteza praktički potpuno polimerizirana. [5]



#### 4.3.1.2. Hladna polimerizacija

Sastav ove vrste polimera sličan je PMMA materijalu za toplu polimerizaciju. Razlika je u aktivatoru, tj. za polimerizaciju nije potrebna toplina ili elektromagnetska energija već kemijska tvar, aktivator, koja se dodaje u monomer - kapljevinu. Nazivaju ih hladnopolimerizirajućim, auto-polimerizirajućim ili kemijski aktiviranim polimerima, jer polimeriziraju pri sobnoj temperaturi, nekada pri 40°C do 50°C (tekući akrilati). Aktivator, najčešće N-dimetil-para-toluidin, nakon miješanja polimerskog praha i monomerske kapljevine, djeluje na inicijator u PMMA prahu (benzoil peroksid), pa tako nastaju prviradikali koji započinju daljnji tijek polimerizacije. Polimerizacija je egzotermna, stoga se razvija visoka temperatura u akrilatnom tijestu.

PMMA prah i MMA kapljevina miješaju se u volumskom omjeru 2,5:1, pa su pri uporabi u tekućem obliku. Stoga imaju veći postotak ostatnog monomera (do oko 5%). Porozni su zbog zračnih mjehurića, umiješanih tijekom pripreme materijala, koji nisu topivi u monomeru pri sobnoj temperaturi. Ovi materijali nemaju dovoljnu jakost, podložni su deformaciji, a također vremenom požute zbog nestabilnosti boje.

Koriste se za popravke loma proteze, umetanje kvačica i zuba u protezu, manja podlaganja i izradbu nekih vrsta mobilnih ortodontskih naprava.

Tekući akrilati, vrsta hladno-polimerizirajućih akrilata, služe za izradbu baze proteze. Materijal se ulijeva u kalup napravljen iz termoplastičnog hidrokoloida. Takve su poteze slabije dimenzionalne preciznosti, poroznije su, imaju više ostatnog monomera i manje su jakosti od toplo-polimeriziranih. Budući su umjetni zubi fiksirani u hidrokoloidni kalup u posebnoj limenoj kivetu, oni nisu posve nepomični, stoga su mogući pomaci i kasnije pogreške u okluzijskim dodirima među zubnim lukovima. Također je i odmašćivanje cervikalnih dijelova umjetnih zuba od voska otežano, jer zubi nisu fiksirani u sadrenom kalupu, kao što je to slučaj kod toplinskog postupka polimerizacije, koji omogućuje mehaničko i termičko čišćenje voska. Svojstva ovako dobivenog polimerizata su nešto malo bolja nego li hladno-polimerizirajućeg akrilata za reparature, jer se kiveta smjesti u vodenu kupelj pri 40°C - 50°C, pod pritiskom od 2,06 kPa, u svrhu smanjenja poroznosti i postizanja veće gustoće polimerizirane smole. Prednost ovih materijala je u brzini polimerizacije (oko 8-15 min.), kao i jednostavnosti odvajanja proteze od hidrokoloidnog kalupa, te stoga u minimalnoj potrebi obrade površine proteze. [5]

#### 4.3.2. Nedostaci polimerizacijskog postupka

1. Poroznost- šupljine u materijalu. Ne trebaju nužno biti vidljive golim okom.
2. Granularnost -najčešće nastaje zbog suhog omjera praha i monomera, iz razloga što se postupak pripreme ne radi po uputama proizvođača, već omjer odredi odoka. Ukoliko se omjer ispravno odredi, još uvijek može doći do pojave granularnosti zbog hlapljenja monomera iz posude u kojoj se nalazi mješavina. Uvijek posudu treba pokriti, te takao držati dok ne nastane tijesto spremno za kivetiranje. I pri kivetiranju postoji mogućnost upijanja monomera u sadreni kalup (model). Naime, sadrenu površinu treba premazati izolacijskim sredstvom: amonijevim, natrijevim ili kalijevim alginatom, koji s kalcijem iz sadre stvaraju nepropusni kalcijev alginat. Takav postupak ujedno omogućuje lako odvajanje polimerizirane proteze od sadrenog kalupa, nakon što je polimerizacija završena. Granularnost prouzroči iste posljedice kao i poroznost.
3. Dimenzijske promjene-nastaju iz više razloga. Nastaju kontrakcijom suvišnog monomera, ukoliko je akrilat zamiješan u prevlažnom omjeru. Također kontrakcija nastaje onda kada u kalupu nema dovoljno akrilatnoga tijesta, tj. u suvišku, pa tijesto nije tijekom polimerizacijskog postupka pod pritiskom. Jedan od razloga dimenzijskih promjena je i unutarnja napetost u bazi proteze. Unutarnja napetost nastaje pri toploj polimerizaciji, pogotovo kod naglog zagrijavanja, zatim višesatnog polimeriziranja na 100°C ili onih postupaka kod kojih se koriste temperature znatno više od 100°C. Ona se oslobađa, a pri tome protezena baza deformira, ukoliko se kiveta, nakon polimerizacije, naglo hladi, ili pri poliranju gotove proteze suviše zagrije, a također kada se, kod održavanja higijene proteze, ona zalijeva vrućom vodom, što je inače neispravan postupak.
4. Zaostali monomer je jedan od najvećih nedostataka kemijskog postupka polimerizacije. On se javlja kao rezultat nepotpunog kemijskog postupka polimerizacije. Količina ostatnog monomera u polimeriziranim bazama proteze ovisi o vrsti, tj. načinu, te trajanju same polimerizacije, tj. nastaje zbog nedovoljno dugog trajanja polimerizacijskog postupka.
5. Staklište ne ovisi samo o trajanju polimerizacijskog postupka na temperaturi ključanja vode, već vrijednost staklišta ovisi i o vrsti polimera, tako npr. kod poli (etil-

metakrilata) inosi 65°C, poli (propilmetakrilata) 35°C, poli (butil-metakrilata) 20°C. Ta okolnost treba biti poznata stomatologu, tehničaru ali i pacijentu, kako bi znali da se proteza može smekšati i deformirati pri poliranju proteze, odnosno uporabi vrućih pića ili nekritičnom korištenju vruće vode za higijenu proteze, pri poliranju proteze i dr. Međutim ova okolnost je pogodna, kada se žele koristiti materijali za meko podlaganje, koji su na tjelesnoj temperaturi mekani (plastični).

## 5. SVOJSTVA STOMATOLOŠKIH MATERIJALA

Poznavanje kliničkih i laboratorijskih postupaka, te uvjeta korištenja nekog materijala, bitna su pretpostavka pravilnog izbora bilo kojeg stomatološkog materijala. U svrhu izbora što boljeg materijala, npr. u slučaju izradbe mostova, moramo dobro ocijeniti radi li se o velikom rasponu između preostalih zuba nosača mosta i postoji li u tom području snažan žvačni tlak, potom radi li se o vidljivom području i drugo. Slično je i prilikom izrade proteza. Treba se znati koji tlak djeluje, da li materijal ima potrebnu žilavost.

Takvi čimbenici moraju biti pomno razmotreni prije nego li se počne razmišljati o izboru odgovarajućeg materijala. Nakon ove, prve faze odabira materijala, potrebno je razmisliti o svojstvima koje potencijalni materijal mora posjedovati, kako bi zadovoljili analizirane kliničke uvjete. U konkretnom slučaju to znači odabrati materijal koji će biti dovoljno otporan na lom i svijanje, uz zadovoljavajući estetski učinak i dr. Istodobno stomatolog mora razmišljati o materijalu izbora za određenu namjenu, odnosno o dostupnim materijalima u tom trenutku, koji ujedno mogu osigurati tražena svojstva za konkretnu primjenu. U tu svrhu uspoređuju se svojstva dostupnih materijala s traženim svojstvima, kako bi udovoljili određenim kliničkim i laboratorijskim uvjetima.

Pri odabiru materijala stanovitu ulogu igraju okolnosti, kao što su navike i sklonosti stomatologa i tehničara prema nekome materijalu, dostupnost i cijena materijala i dr. To također podrazumijeva stalno praćenje literature i novih spoznaja, te po mogućnosti pravodobnu nabavku raznovrsnih materijala za vrlo zahtjevnu i šaroliku kliničku i laboratorijsku namjenu.

U svrhu postizanja boljih i jeftinijih rješenja, brojni proizvođači vrlo ozbiljno i dugotrajno preispituju i poboljšavaju postojeće, kao što istražuju i pronalaze nove materijale. Pri tome se, najčešće, ispunjavaju strogi uvjeti istraživačkog programa, uz vrlo precizne analitičke postupke. Ponekad se pojavljuju proizvodi koji nisu prošli ovakav, strogi put postupaka proizvodnje i provjere, pa su moguće i neželjene posljedice.

U svrhu zaštite od takvih materijala i posljedica njihove uporabe razrađeni su raznovrsni postupci vrednovanja materijala. Postoje brojni nacionalni i međunarodni standardi (ADA, ISO i dr.) koji propisuju minimalno prihvatljive vrijednosti za pojedina svojstva,

kojima bi pojedine vrste materijala trebale udovoljiti. Ujedno, standardi propisuju i način provjeravanja svojstava materijala. Poneki materijali, kao i neka svojstva, nisu uopće predviđeni u standardima ili, pak, nisu dovoljno razrađeni, pa je tako omogućen vrlo šarolik pristup u njihovoj proizvodnji i provjeravanju (npr. od materijala, donedavno: tekući akrilati; od svojstava: umorna čvrstoća).

U standardima se, među ostalim, predviđaju i postupci eksperimentalnog, laboratorijskog vrjednovanja, pri čemu se misli na znanstveno-istraživački laboratorij. Vrlo je važno odabrati takav laboratorijski način ispitivanja nekog svojstva koji ima smisla, te se može dovesti u vezu s nekim kliničkim zahtjevima. Tako npr., s obzirom na brojne lomove baze proteze u središnjoj liniji, zbog učestalog svijanja tijekom korištenja, nema smisla ispitivati tvrdoću materijala već čvrstoću na svijanje.

Naravno, u tome smislu još bi više vrijedilo ispitivati dinamičku čvrstoću postupkom cikličkog svijanja kroz određeno vrijeme. No, već je ranije spomenuto kako ovakav tip ispitivanja nije razrađen i standardiziran. Stoga se prikladnost nekih ispitivanih materijala može utvrditi s više uspjeha, dok drugih s manje.

Laboratorijsko vrjednovanje može osigurati brojne korisne podatke te informacije o stomatološkim materijalima i njihovim svojstvima. Ipak, konačni vrijednosni sud bit će donešen pri učestaloj kliničkoj provjeri i dugogodišnjoj kliničkoj praksi, te u zubotehničkom laboratoriju. Brojni materijali pokazuju izvrsna svojstva u znanstveno-istraživačkom, laboratorijskom ispitivanju, a budu izbačeni tijekom kliničke uporabe. Zato brojni proizvađači nastoje provoditi također i dugotrajne te dobro pripravljene kliničke pokuse u suradnji s odgovarajućim kliničkim ustanovama. Stoga se, tek nakon pomnog ispitivanja vrijednosti svojstava materijala, značajnih za stanoviti oblik kliničkog i zubotehničkog korištenja, takvi materijali puštaju na tržište i u svakodnevnu praksu. [5]

### 5.1. Svojstva materijala za zubne proteze

Čitav je niz poželjnih svojstava koja bi trebao posjedovati dobar materijal za izradbu baze proteze. Idealan materijal ne postoji, tj. takav koji bi posjedovao sva svojstva koja će biti navedena: [5]

- a) Ne smije biti toksičan niti iritirati oralna i udaljena tkiva, izazivati upalu ili djelovati kancerogeno, kako u pacijenata pri korištenju proteza, tako zubnih tehničara i stomatologa pri izradbi i manipulaciji protezama,
- b) Treba biti inertan, ne smije biti topljiv u slini, piću i hrani te absorbirati sastojke okoline, kako ne bi postao nehigijenskim, neugodna mirisa i okusa,
- c) Mora imati dobra mehanička svojstva:
  - visok modul elastičnosti, kako bi protezna baza mogla biti vrlo tanka, a pri tom postojanog oblika,
  - proteza se ne bi smjela deformirati uslijed učestalog naprezanja,
  - treba biti dobre čvrstoće,
  - mora imati dobru udarnu čvrstoću, tj. ne smije se slomiti pri slučajnom padu proteze ili naglim udarcima pri prometnim nezgodama, u športu i sl.
  - treba imati dobru umornu čvrstoću, tj. ne smije se slomiti zbog učestalog naprezanja baze proteze pri funkciji stomatognatskog sustava,
  - treba biti dovoljno tvrd, tj. otporan na trošenje, kako bi se dobro polirao i zadržao sjaj i glatkoću, što je važno zbog estetskih i higijenskih razloga,
- d) Materijal treba imati i dobra fizikalna svojstva:
  - termičku ekspanziju, koja bi trebala biti ista kao i materijala umjetnog zuba,
  - visoku termičku provodljivost,
  - specifična težina materijala treba biti niska, tj. proteza što lakša, što bi išlo u prilog retenciji gornje proteze zbog manje gravitacijske sile,
  - staklište, tj. temperatura omekšanja polimerizata treba biti viša od temperature pića i hrane, kako se protezna baza ne bi pri upotrebi smekšala i deformirala,
  - materijal mora biti dimenzionalno stabilan, tj. ne smije se skvrčavati, širiti i svijati, ni pri izradbi proteze niti u ustima pri korištenju proteze,

- e) Materijal mora imati zadovoljavajuća estetska svojstva te biti transparentan i translucentan radi boljeg poprimanja i imitiranja boje oralnih tkiva. Trebao bi se lako obojati i zadržavati boju trajno.
- f) Ova vrsta materijala treba još imati i neka druga praktična svojstva:
  - materijal mora biti radio-kontrastan u svrhu olakšane pretrage pacijenta, ukoliko se proguta ili inhalira fragment proteze,
  - rok skladištenja morao bi biti vrlo dug, kako bi se mogao naručivati u većim količinama bez bojazni da će mu se pri tome svojstva mijenjati,
  - poželjno je da materijal bude jeftin i lako obradiv, te da se protezna baza može izraditi uz uporabu pristupačne i jeftine aparature, uz minimalni utrošak vremena,
  - materijal bi trebao biti takav da omogućuje brz, kvalitetan i jeftin popravak lomova protezne baze, a također i podlaganje baze proteze,
  - materijal se mora lako higijenski održavati, tj. ne bi smio omogućavati zadržavanje hrane, pića i kamenca na svojoj površini.

## 6. METODE RADA

U prijašnjim poglavljima diplomskog rada objašnjeni su mehanizmi trošenja, rečeno je okvirno o biopolimerima kroz povijest te o kompozitima ojačanim vlaknima te česticama.

Eksperimentalni dio dat će u uvid je li kompozit ojačan česticama boljih svojstava od postojećeg polimera ili ne. Radi se o polimeru PMMA izmiješanim sa česticama kalcijeva karbonata, dobivenog iz morskih školjaka. Veličina čestica PMMA bila je 75  $\mu\text{m}$ , a morskih školjaka 50  $\mu\text{m}$  i manja.

PMMA korišten u radu primjenjuje se u stomatologiji kao materijal za izradu proteza za zube.

Redoslijed odvijanja rada:

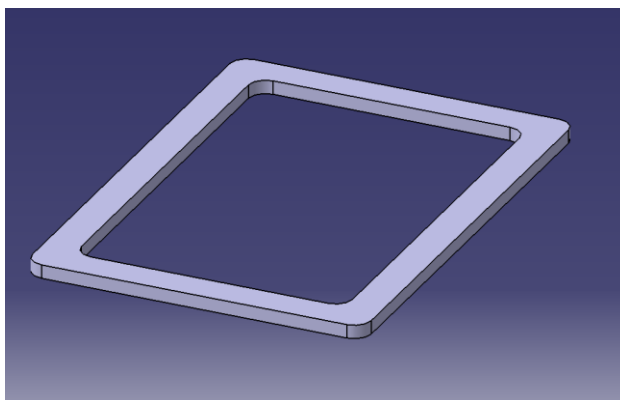
1. Priprema uzoraka
2. Određivanje svojstava prema normi EN ISO 14125
3. Ispitivanje tvrdoće uzoraka
4. Tlačno ispitivanje
5. Ispitivanje na klizno trošenje
6. Analiza uzoraka skenirajućim elektronskim mikroskopom

### 6.1. Priprema uzoraka

#### 6.1.1. Izrada kalupa

Okvirni izgledi kalupa napravljeni su u programu Catia v5. Kalup prema kojem su izrezani uzorci za ispitivanje savojne čvrstoće izrađen je prema dimenzijama uzoraka određenih normom EN ISO 178:1993, a za ispitivanje žilavosti na Charpyjevu batuu prema normi ISO 179-1:2000. Dimenzije kalupa iznose 120 x 80 x 4 mm, te će naknadno biti izrezani uzorci na odgovarajuće dimenzije potrebni za odgovarajuća ispitivanja.

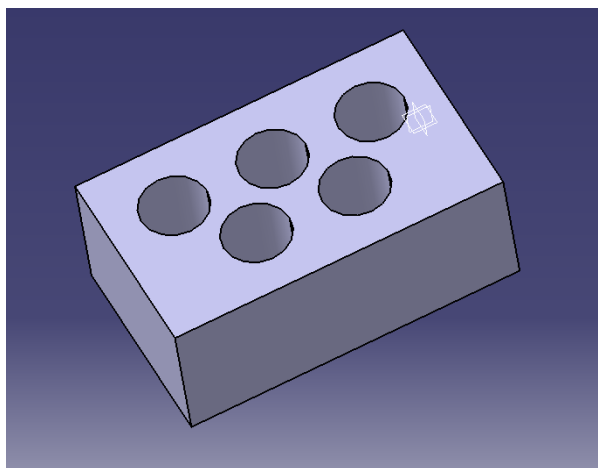




**Slika 8. Izgled kalupa za ispitivanje na savojnu čvrstoću te žilavost**

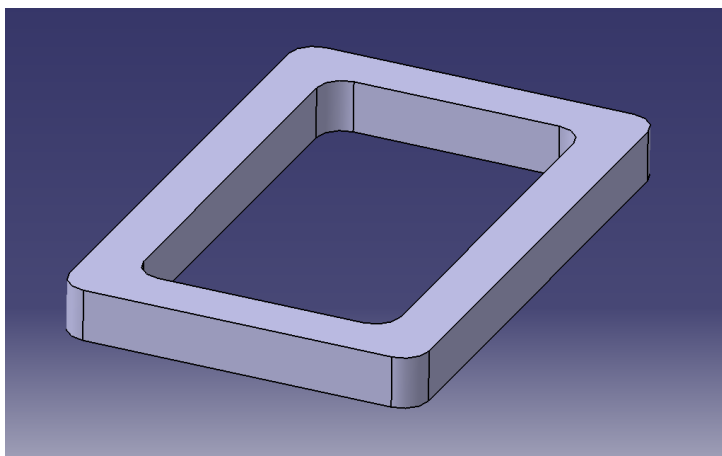
Kalup za ispitivanje tlačne čvrstoće izrađen je za uzorke određene normom D695.

Dimenzije uzoraka iznose  $h=25,4$  mm ;  $\Phi=12,7$  mm.



**Slika 9. Okvirni izgled kalupa za uzorke korištene za ispitivanje tlačne čvrstoće**

Kalup za izradu uzoraka (slika 10.) za klizno trošenje. Unutarnje dimenzije kalupa iznose 85 x 50 x 10 mm, te se odgovarajuće dimenzije izrezuju naknadno.



**Slika 10. Izgled kalupa za izradu uzoraka za klizno trošenje**

Prema radioničkim crtežima u Laboratoriju za alatne strojeve, Fakultet strojarstva i brodogradnje – Zagreb, izrađeni su kalupi.

Materijal za izradu kalupa je alatni čelik za hladni rad doniran iz tvrtke Alati Stuhne, Pregrada, prikazan na slici 11.



**Slika 11. Materijal za izradu kalupa**

Na sljedećim slikama prikazani su originalni kalupi za izradu uzoraka. Nakon izrade kalupa pristupilo se izradi gornje i donje ploče koja sprječava izlazak materijala iz kalupa, prikazane na slici 15.



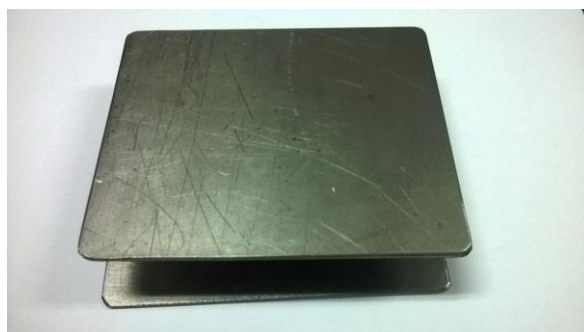
**Slika 12. Kalup za izradu uzoraka za savojnu čvrstoću te žilavost**



**Slika 13. Kalup za izradu uzoraka za ispitivanje tlačne čvrstoće**



**Slika 14. Kalup za izradu uzoraka za ispitivanje kliznog trošenja**



**Slika 15. Gornja i donja ploča na kalupu**

### 6.1.2. Priprema čestica morskih školjaka

U svrhu stvaranja biokompozita potrebno je usitniti školjke sa ciljem dobivanja što manjih i finijih čestica. Usitnjavane su nekoliko puta, te su potom prosijane.

Koraci rada su sljedeći:

1. Grubo usitnjavanje školjaka
2. Usitnjavanje školjaka u mlinu
3. Prosijavanje školjaka



**Slika 16.** Slika prikazuje morske školjke korištene kao ojačanje

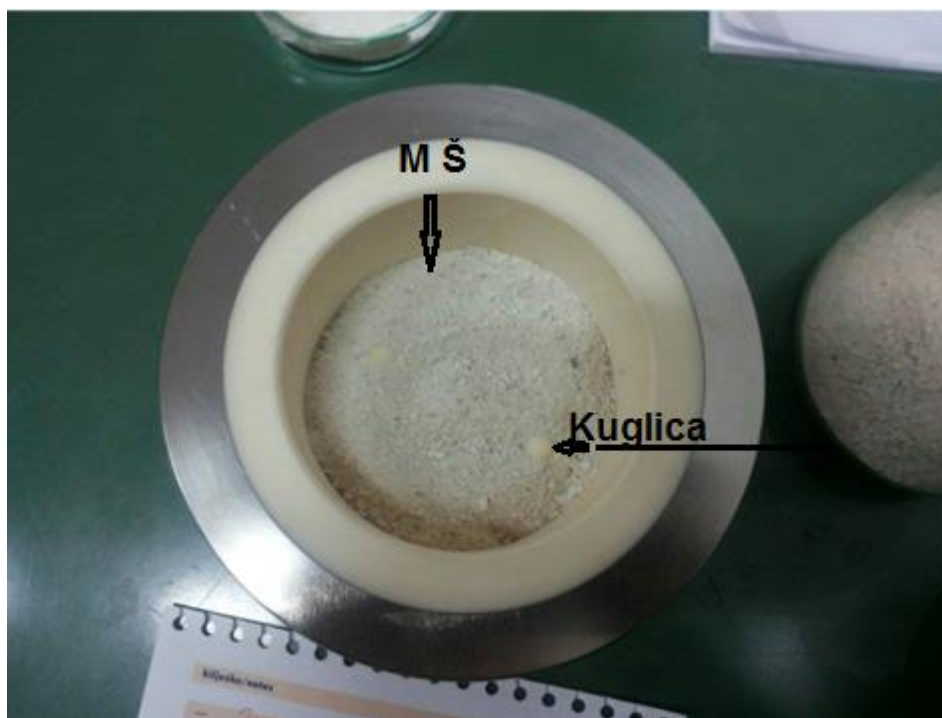
Školjke su očišćene četkicom od stranih tvari i prljavštine. Nakon toga su isprane u čistoj, slatkoj vodi te ostavljene da se posuše.

Nakon sušenja školjke su grubo, mehanički usitnjavane. Za usitnjavanje su korišteni čekić i ljudska snaga. Krhotine su usitnjavane na što je moguće manje dimenzije. Nakon toga su još dodatno usitnjene korištenjem tučka i tarionika.

Nakon grubog mehaničkog usitnjavanja školjke su prebačene u posudu planetarnog kugličnog mlina. Materijal stijenke posude i kuglica je aluminij oksidna keramika  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Postavke rada uređaja prikazane su u Tablici 1. Zbog jako sitnih čestica koje su se uspjele dobiti prethodnim usitnjavanjem, postupak je bilo potrebno provesti dva puta.

Tablica 1. Postavke mlina

NAZIV UREĐAJA	Retsch PM100 – planetarni kuglični mlin
BRZINA OKRETAJA	300 rpm
VRIJEME USITNJAVANJA	2 h



Slika 17. Slika prikazuje ručno tučene morske školjke

Na slici 17 prikazane su ručno tučene morske školjke i kuglice koje u uređaju dodatno usitnjuju čestice na odgovarajućih 50  $\mu\text{m}$  ili manje. Nakon što su školjke samljevene, s ciljem suzbijanja vlage prah je sušen u peći na temperaturi 100  $^{\circ}\text{C}$  u trajanju tri sata. Dobio se fini, sitni prah. S ciljem dobivanja čestica  $< 50 \mu\text{m}$ , usitnjene školjke trebalo je prosijati na uređaju za prosijavanje Retsch AS 200. Postupak je proveden dva puta zbog čestica koje su blokirale otvore sita.

Postavke tresilice dane su u Tablici 2.

Tablica 2. Postavke uređaja za prosijavanje

NAZIV UREĐAJA	Retsch AS 200 – tresilica sa sitima
AMPLITUDA	0.98 mm/"g"
VRIJEME TRESENJA	2 min
VELIČINA SITA	< 50 µm



Slika 18. Retsch AS 200-uređaj sa sitima

### 6.1.3. Miješanje praha PMMA te čestica morskih školjaka

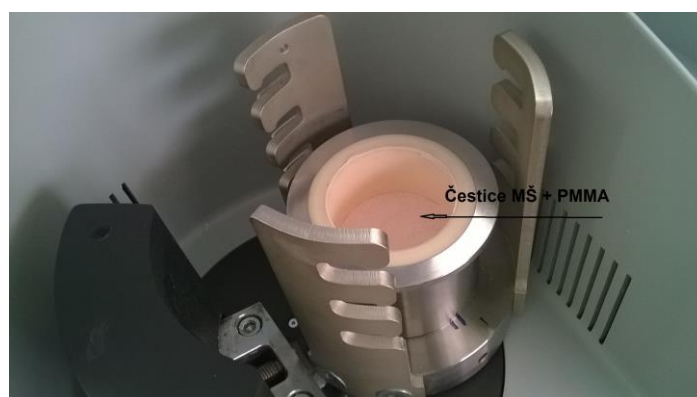
Čestice školjaka te praha PMMA miješane su u različitim postocima. Kompozit je sačinjavao PMMA s 5%, 10% te 15% čestica morskih školjaka. Uređaj koji se koristio za pripremu biokompozita je PM 100, Retsch (slika 19).



Slika 19. Slika prikazuje uređaj za miješanje praha PMMA i morskih školjaka PM 100, Retsch



Slika 20. Unutrašnjost uređaja PM 100



Slika 21. Čestice morskih školjaka i PMMA uređaju PM 100



U spremniku se PMMA i čestice morskih školjaka miješaju djelovanjem centrifugalne sile. Vrijeme trajanja pojedinog postupka iznosi 10 minuta, a broj okretaja  $500 \text{ min}^{-1}$ .

#### 6.1.4. Lijevanje u kalupe te prešanje

Prilikom lijevanja korišten je ProBase Cold, samostvrdnjavajući materijal za temelje proteze. ProBase Cold ima odlične osobine slijevanja i oblikovanja. Lagan je i pouzdan za upotrebu s tehnikom lijevanja ili brtvljenja, čak i kad postoje dva ili više kalupa. Prašak i tekućina se mogu dozirati po želji unutar uobičajenih granica, pa zato postoji mogućnost različitog vremena rada sa postojećim materijalom. [18]

Omjer miješanja komponenti je 15 g kompozita (prašak, PMMA i morske školjke) : 10 ml monomera (tekućina). Lopaticom se dobro izmiješao polimer s monomerom, te ostavio 15 sekundi da izađe višak zraka kako nebi ostale šupljine. Nakon toga se kompozit lijevao u kalup, stavljala se gornja ploča kako bi se kalup zatvorio te materijal poprimio dimenzije kalupa.



Slika 22. Prašak PMMA [18]



Slika 23. Monomer [18]



Nakon zatvaranja kalupa on se stavlja u prešu na temperaturu 40°C pri trajanju od 15 minuta te tlaku 2 bara.

Na slici 24 prikazana je preša za provođenje postupka držanja na stalnoj temperaturi 15 minuta sa ciljem dobivanja uzoraka koji poprimaju dimenzije kalupa.



Slika 24. Preša za polimere



Slika 25. Slika prikazuje upravljačku ploču preše

### 6.1.5. Rezanje uzoraka

Nakon što su uzorci ohlađeni i izvađeni iz kalupa izrezani su na odgovarajuće dimenzije definirane zahtjevima ispitivanja. Slika 26 prikazuje uzorke izvađene iz kalupa te se bojom može razaznati koji uzorak sadržava morske školjke (svjetliji je s morskim školjkama a tamniji je PMMA).



Slika 26. Slika prikazuje uzorke koji sadržavaju 15% školjaka te uzorak bez čestica



**Slika 27. Uzorci bez čestica**

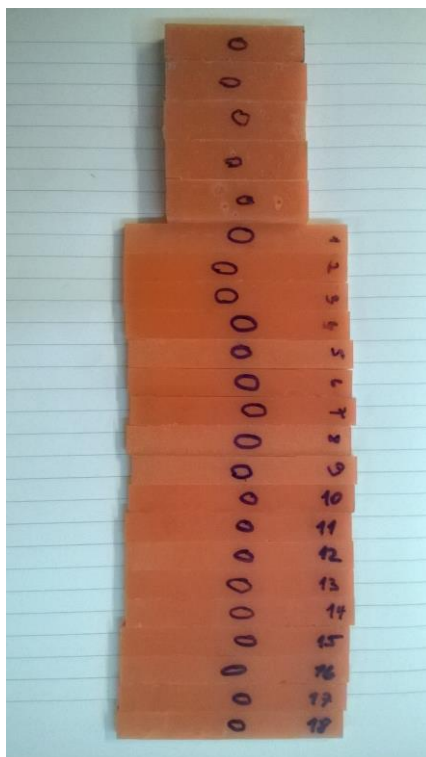
Slika 27 prikazuje ploče uzorka (za ispitivanje savijanja, kliznog trošenja, tvrdoće, udarnog rada loma te tlačnog ispitivanja) prije rezanja na odgovarajuće dimenzije. Istim postupkom dobiveni su uzorci koji sadržavaju 5%, 10% te 15% čestica morskih školjaka.

Dobivene ploče rezane su su na kružnoj motornoj pili u Laboratoriju za polimere i kompozite, Fakultet strojarstva i brodogradnje – Zagreb, na zahtjevane dimenzije.

Na slici 28 prikazana je kružna motorna pila na kojoj su se uzorci rezali na odgovarajuće dimenzije za pojedino ispitivanje.



**Slika 28. Kružna motorna pila za rezanje uzoraka**



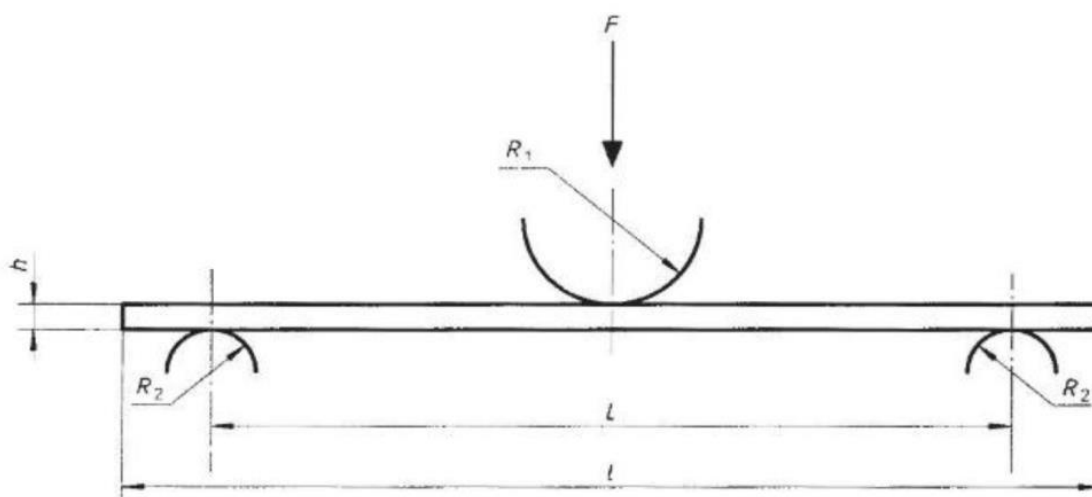
**Slika 29. Uzorci bez čestica školjaka**

Nakon rezanja uzoraka, na svaki uzorak zapisan je postotak školjaka te odgovarajući redni broj, kako prilikom ispitivanja ne bi došlo do pogreške.

## 6.2. Određivanje savojnih svojstava prema normi EN ISO 14125

Epruvete za ispitivanje mogu biti okruglog ili pravokutnog poprečnog presjeka, a sam oblik i dimenzije epruvete ovise o vrsti materijala koji se ispituje. Za ispitivanje je korištena epruveta pravokutnog poprečnog presjeka, a radi se o tro-točkastom ispitivanju (slika 30). Epruveta se opterećuje u sredini raspona savojnom silom  $F_s$ , stoga je na tom mjestu maksimalni savojni moment  $M_{smax}$ . Epruveta se opterećuje sve do loma pri prekidnoj sili, a za svaki je uzorak mjeren odgovarajući progib za sile opterećenja. [16]

Uzorci za ispitivanje savojnih svojstava izrađeni su prema normi ISO 178:1993 80 x 10 x 4 mm iznose dimenzije svakog pojedinog ispitnog uzorka. Epruvete se postavljaju na napravu za trotočkasto ispitivanje savojne čvrstoće. Sila savijanja se povećava sve do pojave loma. Razmak između oslonaca iznosio je 64 mm.



Slika 30. Slika prikazuje shematski prikaz ispitivanja savojne čvrstoće i savojnog modula elastičnosti [17]

Izraz za izračun savojne čvrstoće glasi:

$$R_{ms} = \frac{3 \cdot F_p \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (1)$$

$R_{ms}$  – savojna čvrstoća, MPa

$F_p$  – prekidna sila, N

$L$  – razmak između oslonca, mm

$b$  – širina ispitnog uzorka, mm

$h$  – debljina ispitnog uzorka, mm

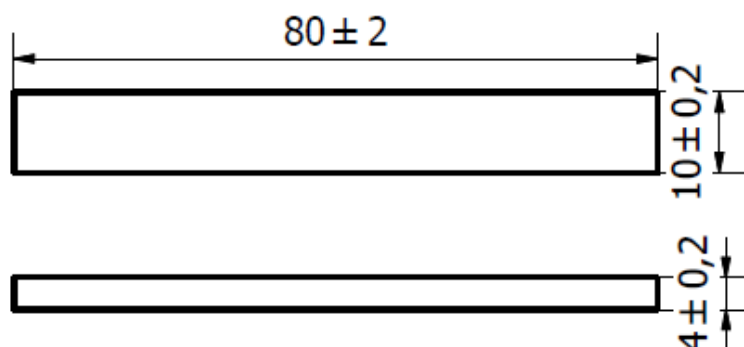
Savojni modul elastičnosti računa se prema izrazu:

$$E_s = \frac{\Delta F}{\Delta f} \frac{L^3}{4 \cdot b \cdot h^3} \quad (2)$$

$E_s$  – savojni modul elastičnosti, Mpa

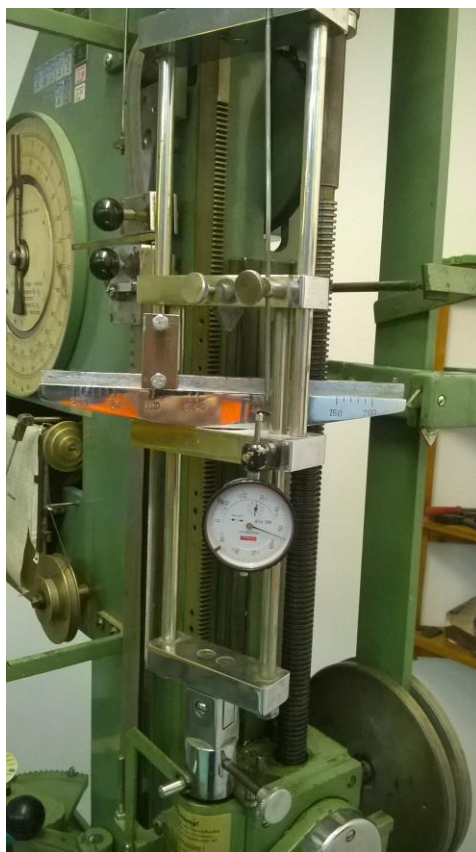
$\Delta f$  – progib, mm

Tijekom ispitivanja bilježi se progib epruvete na određenoj sili sve do 60N. Na kraju se bilježi sila kod koje dolazi do loma epruvete. Na slici 31 prikazane su dimenzije epruvete.



Slika 31. Epruveta za ispitivanje savojne čvrstoće [17]

Na slici 32 prikazana je univerzalna kidalica za provođenje ispitivanja na savojnu čvrstoću.

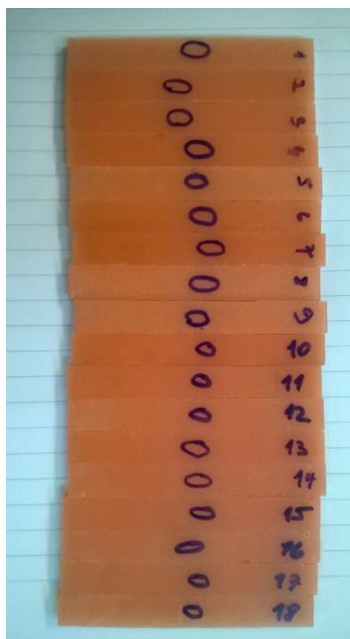


**Slika 32. Univerzalna kidalica**

Ispitivani su uzorci u suhom stanju te uzorci koji su bili uronjeni i držani u vodi 24 sata prije ispitivanja. Ispitivane su se 4 suhe epruvete te 5 vlažnih. Dobiveni rezultati prikazani su u narednim tablicama.

Na slici 33 prikazani su uzorci koji sadrže 0% školjaka namijenjeni za ispitivanje na univerzalnoj kidalici.





Slika 33. Slika prikazuje uzorke za ispitivanje na univerzalnoj kidalici.

Rezultati ispitivanja za uzorke sa 0% školjaka u suhom stanju su prikazani u tablici 3.

Tablica 3. Rezultati ispitivanja 0% (mokro stanje)

Redni broj epruvete	Širina epruvete $b$ [mm]	Debljina epruvete $h$ [mm]	Sila $F$ [N]	Prekidna sila $F_p$ [N]	Progib $\Delta f$ [mm]	Savojna čvrstoća $R_{ms}$ , MPa	Savojni modul elastičnosti $E_s$ , MPa
1	10,26	4,03	60	154	2,04	88,7226	2870,37
2	10,09	4,22	60	166	1,99	88,6877	2605,85
3	10,14	4,19	60	162	1,89	87,3615	2789,26
4	10,14	4,12	60	158	1,9	88,1244	2918,42
5	10,23	4,04	60	155	2,1	89,1178	2775,83
$\bar{x}$	<b>10,17</b>	<b>4,12</b>	<b>60</b>	<b>159</b>	<b>1,98</b>	<b>88,40</b>	<b>2791,95</b>

Iz tablice 3 je vidljivo da nema značajne razlike kod ispitivanih uzoraka u vrijednostima za savojnu čvrstoću te savojni modul elastičnosti za mokro stanje. Izmjerena odstupanja savojne čvrstoće najmanje i najveće vrijednosti iznosi 2%, a savojnog modula elastičnosti 12%.



U tablici 3 vidljivo je da uzorak pod rednim brojem 5 ima najveću savojnu čvrstoću, a uzorak pod rednim brojem 4 najveći savojni modul elastičnosti.

**Tablica 4. Rezultati ispitivanja 0% (suho stanje)**

Redni broj epruvete	Širina epruvete $b$ [mm]	Debljina epruvete $h$ [mm]	Sila $F$ [N]	Prekidna sila $F_p$ [N]	Progib $\Delta f$ [mm]	Savojna čvrstoća $R_{ms}$ , MPa	Savojni modul elastičnosti $E_s$ , MPa
11	9,88	4,01	60	104	1,57	62,84	3931,35
12	9,82	4,11	60	110	1,52	63,66	3794,47
13	9,94	3,98	60	108	1,61	65,85	3897,35
14	9,97	4,03	60	107	1,6	63,44	3766,18
$\bar{x}$	<b>9,91</b>	<b>4,03</b>	<b>60</b>	<b>107,25</b>	<b>1,57</b>	<b>63,95</b>	<b>3847,34</b>

Usporedivši srednje vrijednosti savojne čvrstoće uzoraka bez čestica vidljivo je da su vrijednosti u mokrom stanju veće za 38% , a zabilježeni savojni modul elastičnosti je 27% manji u mokrom stanju.

**Tablica 5. Rezultati ispitivanja 5% (mokro stanje)**

Redni broj epruvete	Širina epruvete $b$ [mm]	Debljina epruvete $h$ [mm]	Sila $F$ [N]	Prekidna sila $F_p$ [N]	Progib $\Delta f$ [mm]	Savojna čvrstoća $R_{ms}$ , MPa	Savojni modul elastičnosti $E_s$ , MPa
1	9,85	4,09	60	146	2,15	85,06	2713,85
2	9,94	4,09	60	147	2,22	84,87	2604,49
3	9,94	4,26	60	149	2,17	79,30	2358,07
$\bar{x}$	<b>9,91</b>	<b>4,14</b>	<b>60</b>	<b>147,33</b>	<b>2,18</b>	<b>83,08</b>	<b>2558,8</b>

Tablica 6. Rezultati ispitivanja 5% (suho stanje)

Redni broj epruvete	Širina epruvete $b$ [mm]	Debljina epruvete $h$ [mm]	Sila $F$ [N]	Prekidna sila $F_p$ [N]	Progib $\Delta f$ [mm]	Savojna čvrstoća $R_{ms}$ , MPa	Savojni modul elastičnosti $E_s$ , MPa
7	9,86	4,23	60	128	2,1	69,65	2509,08
8	9,96	4,1	60	127	2,18	72,82	2627,63
9	10,08	3,98	60	116	2,25	69,74	2750,04
$\bar{x}$	<b>9,96</b>	<b>4,10</b>	<b>60</b>	<b>123,66</b>	<b>2,17</b>	<b>70,74</b>	<b>2628,91</b>

Srednje vrijednosti uzoraka sa 5% u tablicama 5 i 6 pokazuju da uzorci u mokrom stanju imaju veću savojnu čvrstoću za 19%, a zabilježeni savojni modul elastičnosti je 3% manji u mokrom stanju.

Tablica 7. Rezultati ispitivanja 10% (mokro stanje)

Redni broj epruvete	Širina epruvete $b$ [mm]	Debljina epruvete $h$ [mm]	Sila $F$ [N]	Prekidna sila $F_p$ [N]	Progib $\Delta f$ [mm]	Savojna čvrstoća $R_{ms}$ , MPa	Savojni modul elastičnosti $E_s$ , MPa
1	9,78	4,09	60	167	1,78	97,99	3301,43
2	9,8	4,12	60	174	1,82	100,41	3152,41
3	9,81	4,11	60	177	1,79	102,54	3225,4
4	9,8	4,07	60	169	1,83	99,94	3252,15
5	9,84	4,06	60	170	1,77	100,62	3373,53
$\bar{x}$	<b>9,81</b>	<b>4,09</b>	<b>60</b>	<b>171,4</b>	<b>1,80</b>	<b>100,30</b>	<b>3260,98</b>

Tablica 8. Rezultati ispitivanja 10% (suho stanje)

Redni broj epruvete	Širina epruvete $b$ [mm]	Debljina epruvete $h$ [mm]	Sila $F$ [N]	Prekidna sila $F_p$ [N]	Progib $\Delta f$ [mm]	Savojna čvrstoća $R_{ms}$ , MPa	Savojni modul elastičnosti $E_s$ , MPa
11	9,7	4,08	60	127	1,53	75,51	3901,1
12	9,74	4,11	60	133	1,67	77,60	3482,01
13	9,81	4,17	60	135	1,54	75,97	3589,49
14	9,93	4,16	60	140	1,63	78,21	3374,54
$\bar{x}$	<b>9,79</b>	<b>4,13</b>	<b>60</b>	<b>133,75</b>	<b>1,59</b>	<b>76,82</b>	<b>3586,79</b>

Usporedivši srednje vrijednosti uzoraka sa 10% čestica vidljivo je da su vrijednosti u mokrom (vlažnom) stanju veće za 31% ako gledamo savojnu čvrstoću, a zabilježeni savojni modul elastičnosti je 9% manji u mokrom (vlažnom) stanju.

Tablica 9. Rezultati ispitivanja 15% (mokro stanje)

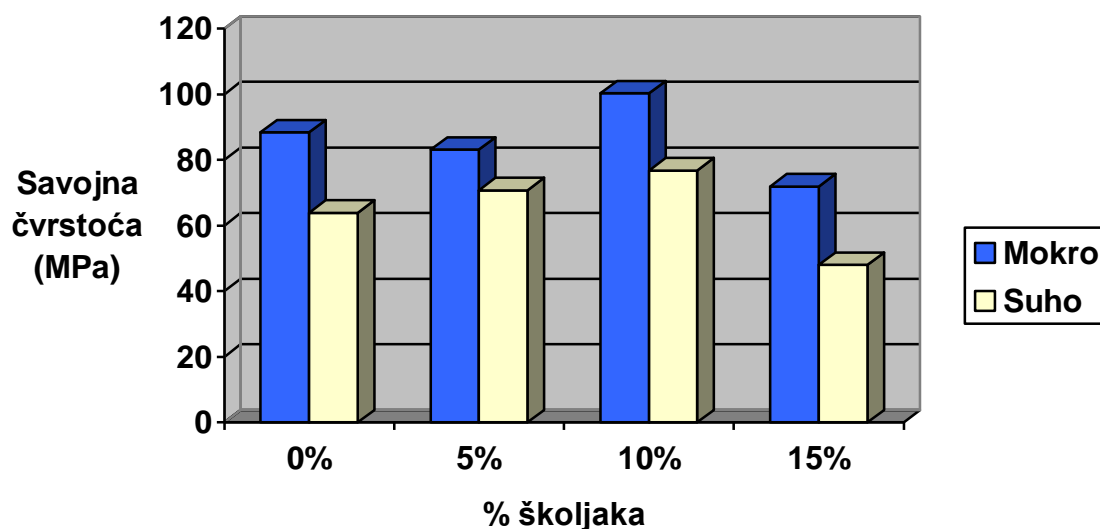
Redni broj epruvete	Širina epruvete $b$ [mm]	Debljina epruvete $h$ [mm]	Sila $F$ [N]	Prekidna sila $F_p$ [N]	Progib $\Delta f$ [mm]	Savojna čvrstoća $R_{ms}$ , MPa	Savojni modul elastičnosti $E_s$ , MPa
1	9,92	4,16	60	124	2,28	69,34	2414,93
2	10,04	4,19	60	132	2,26	71,89	2355,85
3	9,81	4,2	60	130	2,17	72,12	2493,19
4	9,87	4,17	60	126	2,03	70,48	2706,51
5	10,17	4,01	60	129	2,11	75,73	2841,81
$\bar{x}$	<b>9,96</b>	<b>4,15</b>	<b>60</b>	<b>128,2</b>	<b>2,17</b>	<b>71,91</b>	<b>2562,46</b>

Tablica 10. Rezultati ispitivanja 15% (suho stanje)

Redni broj epruvete	Širina epruvete $b$ [mm]	Debljina epruvete $h$ [mm]	Sila $F$ [N]	Prekidna sila $F_p$ [N]	Progib $\Delta f$ [mm]	Savojna čvrstoća $R_{ms}$ , MPa	Savojni modul elastičnosti $E_s$ , MPa
11	9,84	4,19	60	86	2,19	47,79	2480,56
12	9,92	4,16	60	84	2,07	46,97	2659,92
13	9,94	4,13	60	88	2,11	49,83	2661,41
14	10,11	4,17	60	87	2,22	47,51	2416,12
$\bar{x}$	<b>9,95</b>	<b>4,16</b>	<b>60</b>	<b>86,25</b>	<b>2,15</b>	<b>48,03</b>	<b>2554,5</b>

Usporedivši srednje vrijednosti uzoraka sa 15% čestica vidljivo je da su vrijednosti u mokrom (vlažnom) stanju veće za 48% ako gledamo savojnu čvrstoću, a zabilježeni savojni modul elastičnosti je 0,1% veći u mokrom (vlažnom) stanju.

Na slici 34 prikazane su savojne čvrstoće za uzorke (0%, 5%, 10% i 15%) u mokrom i suhom stanju.

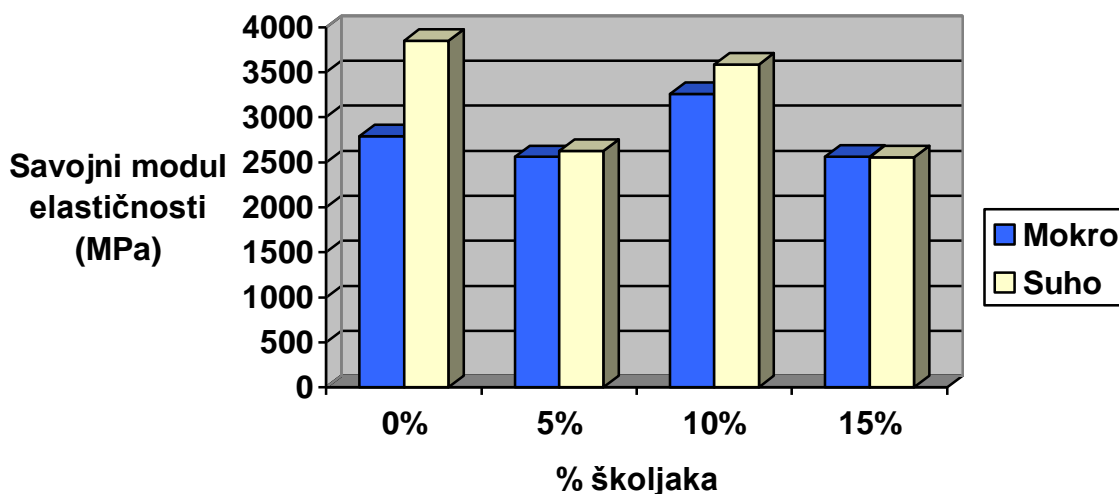


Slika 34. Savojna čvrstoća u mokrom stanju i suhom

Iz histograma na slici 34 vidljivo je da savojna čvrstoća u mokrom stanju ima više vrijednosti nego kod uzoraka u suhom stanju. Uzorak s 10% MŠ (morskih školjaka) u oba stanja ima najvišu vrijednost, a uzorak s 15% MŠ najniže vrijednosti u oba stanja.

Vrijednosti savojne čvrstoće u mokrom stanju za 0% MŠ i 5% MŠ razlikuju se za 6%. Uzorci s 10% MŠ imaju 14% višu vrijednost savojne čvrstoće od uzoraka s 0% čestica, dok uzorci s 15% MŠ imaju 13% niže vrijednosti od uzoraka s 0% MŠ.

Vidljivo je da savojna čvrstoća u suhom stanju ima najnižu vrijednost kod uzoraka koji sadržavaju 15% čestica MŠ. Vrijednosti savojne čvrstoće za 0% MŠ i 5% MŠ razlikuju se za 11%. Uzorci s 10% MŠ imaju 20% višu vrijednost savojne čvrstoće od uzoraka s 0% čestica, dok uzorci s 15% MŠ imaju 22% niže vrijednosti od uzoraka s 0% MŠ.



Slika 35. Savojni modul elastičnosti u mokro i suhom stanju.

Iz histograma na slici 35 vidljivo je da savojni modul elastičnosti u mokrom stanju ima niže vrijednosti nego kod uzoraka u suhom stanju. Najvišu vrijednost ima za 10% MŠ u mokrom stanju, a najnižu sa 5% MŠ i 15% MŠ u oba stanja. Kada se analiziraju rezultati u mokrom stanju vrijednosti savojnog modula elastičnosti za 0% MŠ i 5% te 15% MŠ razlikuju se 8%. Uzorci s 10% MŠ imaju 17% višu vrijednost savojne čvrstoće od uzoraka s 0% čestica u mokrom stanju.

Savojni modul elastičnosti u suhom stanju najvišu vrijednost ima za 0% MŠ. Vrijednosti savojnog modula elastičnosti za 0% MŠ i 5% te 15% MŠ razlikuju se 34%. Uzorci s 10% MŠ imaju 7% manju vrijednost savojne čvrstoće od uzoraka s 0% čestica.

### 6.3. Udarni rad loma

Udarni rad loma je svojstvo koje pokazuje kolika je otpornost materijala na udarac. Ovo svojstvo je važno za dijelove koji su opterećeni na udarna opterećenja. Ispitivanje udarnog rada loma materijala obavlja se pomoću Charpy-evog bata. Samo ispitivanje provodi se na način da se epruveta stavi u oslonac, te se s određene visine spušta bat da slobodnim padom lomi epruvetu. Količina kinetičke energije utrošene za lom epruvete naziva se udarni rad loma ili udarna žilavost. [17]

Ispitivanje udarnog rada loma provedeno je prema normi EN ISO 179-1.

Udarni rad loma računa se prema izrazu:

$$A_{cu} = \frac{E_c}{b \cdot h} \cdot 10^3 \quad (3)$$

gdje je:

$A_{cu}$  – udarni rad loma,  $\text{kJ/mm}^2$

$E_c$  – energija loma, J

$b$  – širina ispitnog uzorka, mm

$h$  – debljina ispitnog uzorka, mm

Na slici 34 prikazan je Charpy-ev bat na kojem je provedeno ispitivanje udarnog rada loma.

Ispitivanja su provedena u Laboratoriju za polimere i kompozite, Fakultet strojarstva i brodogradnje - Zagreb.

Dimenzije epruvete za ispitivanje iznose 80 x 10 x 4 mm.



Slika 36. Charpy-ev bat

Nakon provedenog ispitivanja dobiveni rezultati zabilježeni su u tablicama 11-17.

Za uzorke bez čestica školjaka, 0% MŠ rezultati za mokro stanje prikazani su tablicom 11.

Tablica 11. Rezultati ispitivanja 0% (mokro stanje)

Redni broj epruvete	Širina epruvete $b$ [mm]	Debljina epruvete $h$ [mm]	Energija loma $E_c$ [J]	Udarni rad loma $A_{cu}$ $\text{kJ/mm}^2$
6	9,6	3,96	0,27	7,10
7	10,06	4,28	0,31	7,20
8	10,41	3,91	0,34	8,35
9	9,95	4	0,28	7,04
10	9,69	3,88	0,26	6,92
$\bar{x}$	<b>9,94</b>	<b>4,01</b>	<b>0,29</b>	<b>7,32</b>

Tablica 12. Rezultati ispitivanja 0% (suho stanje)

Redni broj epruvete	Širina epruvete $b$ [mm]	Debljina epruvete $h$ [mm]	Energija loma $E_c$ [J]	Udarni rad loma $A_{cu}$ kJ/mm <sup>2</sup>
15	9,63	4,45	0,44	10,27
16	9,75	4,4	0,38	8,86
17	9,74	4,27	0,41	9,86
18	9,68	4,01	0,36	9,27
$\bar{x}$	<b>9,7</b>	<b>4,29</b>	<b>0,40</b>	<b>9,56</b>

Usporedbom rezultata tablice 11 i 12 vidljivo je da su vrijednosti udarnog rada loma niže kod uzoraka 0% MŠ u mokrom stanju 23% od vrijednosti u suhom stanju.

Tablica 13. Rezultati ispitivanja 5% (mokro stanje)

Redni broj epruvete	Širina epruvete $b$ [mm]	Debljina epruvete $h$ [mm]	Energija loma $E_c$ [J]	Udarni rad loma $A_{cu}$ kJ/mm <sup>2</sup>
4	9,96	4,35	0,33	7,62
5	9,98	4,01	0,27	6,75
6	9,96	4,36	0,34	7,83
$\bar{x}$	<b>9,97</b>	<b>4,24</b>	<b>0,31</b>	<b>7,40</b>

Uzorci 5% MŠ u mokrom stanju pokazuju bolje vrijednosti od uzoraka 0% MŠ za 1%.



Tablica 14. Rezultati ispitivanja 10% (mokro stanje)

Redni broj epruvete	Širina epruvete $b$ [mm]	Debljina epruvete $h$ [mm]	Energija loma $E_c$ [J]	Udarni rad loma $A_{cu}$ kJ/mm <sup>2</sup>
6	9,89	3,84	0,26	6,85
7	9,75	3,93	0,24	6,26
8	9,81	3,76	0,19	5,15
9	9,66	3,82	0,28	7,59
10	9,77	3,98	0,32	8,23
$\bar{x}$	<b>9,78</b>	<b>3,87</b>	<b>0,26</b>	<b>6,82</b>

Tablica 15. Rezultati ispitivanja 10% (suho stanje)

Redni broj epruvete	Širina epruvete $b$ [mm]	Debljina epruvete $h$ [mm]	Energija loma $E_c$ [J]	Udarni rad loma $A_{cu}$ kJ/mm <sup>2</sup>
15	9,74	4,21	0,33	8,05
16	9,69	3,73	0,26	7,19
17	9,6	3,8	0,27	7,40
18	9,63	3,8	0,24	6,56
$\bar{x}$	<b>9,67</b>	<b>3,89</b>	<b>0,28</b>	<b>7,30</b>

Usporedbom rezultata tablice 14 i 15 vidljivo je da su vrijednosti udarnog rada loma niže kod uzoraka 10% MŠ u mokrom stanju za 7% od vrijednosti u suhom stanju.

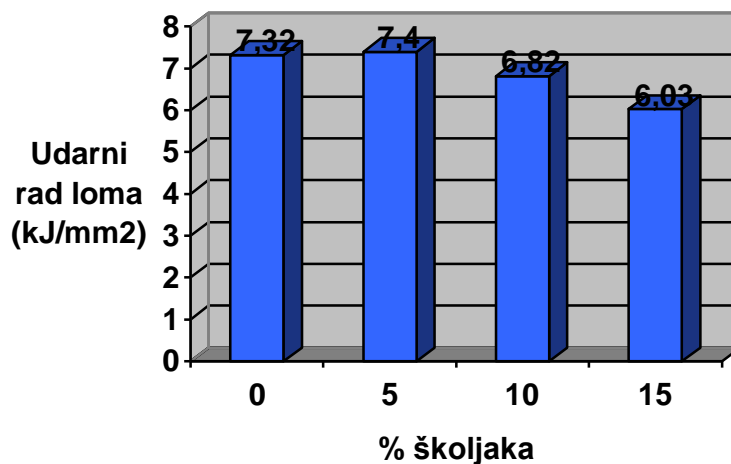
**Tablica 16. Rezultati ispitivanja 15% (mokro stanje)**

Redni broj epruvete	Širina epruvete $b$ [mm]	Debljina epruvete $h$ [mm]	Energija loma $E_c$ [J]	Udarni rad loma $A_{cu}$ kJ/mm <sup>2</sup>
6	9,93	4,03	0,25	6,25
7	9,94	3,99	0,22	5,55
8	9,99	3,99	0,26	6,52
9	10,03	4,01	0,25	6,22
10	9,96	4,09	0,23	5,65
$\bar{x}$	<b>9,97</b>	<b>4,02</b>	<b>0,24</b>	<b>6,04</b>

**Tablica 17. Rezultati ispitivanja 15% (suho stanje)**

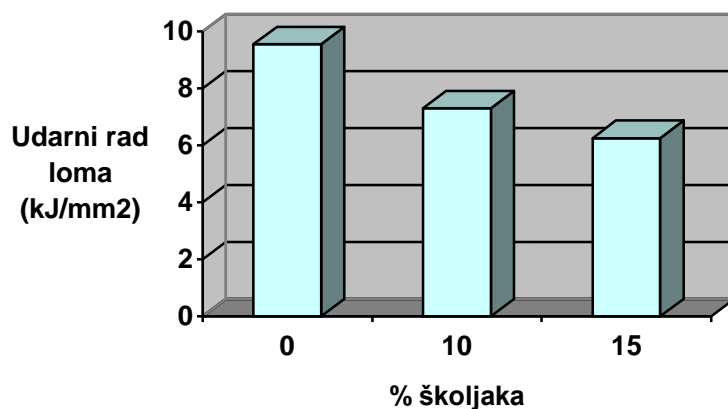
Redni broj epruvete	Širina epruvete $b$ [mm]	Debljina epruvete $h$ [mm]	Energija loma $E_c$ [J]	Udarni rad loma $A_{cu}$ kJ/mm <sup>2</sup>
15	9,76	4,17	0,26	6,39
16	9,98	4,09	0,26	6,37
17	9,88	4,06	0,23	5,73
18	9,71	4,08	0,26	6,56
$\bar{x}$	<b>9,83</b>	<b>4,1</b>	<b>0,25</b>	<b>6,26</b>

Usporedbom rezultata tablice 16 i 17 vidljivo je da su vrijednosti udarnog rada loma 4 % niže kod uzoraka 15% MŠ u mokrom stanju od vrijednosti u suhom stanju.



Slika 37. Udarni rad loma ( $\text{kJ/mm}^2$ ) u mokrom stanju

Iz histograma na slici 37 vidljivo je da udarni rad loma u mokrom stanju ima najnižu vrijednost kod uzoraka koji sadržavaju 15% čestica MŠ. Najvišu vrijednost ima za 5% MŠ. Vrijednosti udarnog rada loma za 0% MŠ i 5% MŠ razlikuju se za 1%. Uzorci s 10% MŠ imaju 7% nižu vrijednost udarnog rada loma od uzoraka s 0% čestica, dok uzorci s 15% MŠ imaju 18% niže vrijednosti od uzoraka s 0% MŠ.



Slika 38. Udarni rad loma ( $\text{kJ/mm}^2$ ) u suhom stanju

Iz histograma na slici 38 vidljivo je da udarni rad loma u suhom stanju ima najnižu vrijednost kod uzoraka koji sadržavaju 15% čestica MŠ. Najvišu vrijednost ima za 0% MŠ. Uzorci s 10% MŠ imaju 24% nižu vrijednost udarnog rada loma od uzoraka s 0% čestica, dok uzorci s 15% MŠ imaju 35% niže vrijednosti od uzoraka s 0% MŠ.

#### 6.4. Ispitivanje tvrdoće uzoraka

Tvrdoća uzoraka je izmjerena Rockwellovom metodom, na tvrdomjeru za mjerenje tvrdoće polimera. Tvrdoća je mjerena utiskivanjem kuglice promjera 5mm prema standardu DIN53456. Kuglica je utiskivana silom od 36,5 kP. Tvrdoća je ispitana u vremenskim intervalima od 10, 30 i 60 sekundi na svim uzorcima. Na svakom ispitnom uzorku izvršeno je 5 mjerenja, 2 u suhom stanju i 3 u mokrom. Od izmjerenih vrijednosti je oduzeta vrijednost korekcije koja iznosi 0,02 mm. Nakon korekcije vrijednosti prodora izračunate su vrijednosti prema jednadžbi :

$$H = \frac{F}{D \cdot \pi \cdot h} \quad (4)$$

Gdje je:

$H$  – tvrdoća, N/mm<sup>2</sup>

$F$  – sila utiskivanja kuglice, N

$D$  – promjer kuglice, mm

$h$  – dubina prodiranja kuglice, mm



Slika 39. Tvrdomjer ZWICK & Co Härteprüfgerät 3106

Izračunate su aritmetičke sredine i standardna odstupanja tvrdoća u vremenskim intervalima za sve uzorke. Rezultati mjerenja dubine prodiranja kuglice su sljedeći:

**Tablica 18. Uzorak sa 0 % školjaka**

Stanje uzorka	Iznos prodora 10 s, mm	Korekcija, mm	Iznos prodora 30 s, mm	Korekcija, mm	Iznos prodora 60 s, mm	Korekcija, mm
<u>suho</u>	<u>0,18</u>	<u>0,16</u>	<u>0,19</u>	<u>0,17</u>	<u>0,195</u>	<u>0,175</u>
<u>suho</u>	<u>0,18</u>	<u>0,16</u>	<u>0,185</u>	<u>0,165</u>	<u>0,19</u>	<u>0,17</u>
mokro	0,175	0,155	0,19	0,17	0,195	0,175
mokro	0,18	0,16	0,19	0,17	0,195	0,175
mokro	0,18	0,16	0,19	0,17	0,195	0,175

Rezultati prikazani tablicom 18 pokazuju da su vrijednosti prodora kuglice kod uzoraka sa 0% MŠ za 1% više u mokrom od vrijednosti u suhom stanju.

**Tablica 19. Uzorak sa 5 % školjaka**

Stanje uzorka	Iznos prodora 10 s, mm	Korekcija, mm	Iznos prodora 30 s, mm	Korekcija, mm	Iznos prodora 60 s, mm	Korekcija, mm
<u>suho</u>	<u>0,19</u>	<u>0,17</u>	<u>0,195</u>	<u>0,17</u>	<u>0,2</u>	<u>0,18</u>
<u>suho</u>	<u>0,195</u>	<u>0,175</u>	<u>0,195</u>	<u>0,17</u>	<u>0,2</u>	<u>0,18</u>
mokro	0,17	0,15	0,175	0,155	0,18	0,16
mokro	0,17	0,15	0,175	0,155	0,18	0,16
mokro	0,17	0,15	0,17	0,15	0,175	0,155

Rezultati prikazani tablicom 19 pokazuju da su vrijednosti prodora kuglice kod uzoraka sa 5% MŠ za 12% niže u mokrom od vrijednosti u suhom stanju.

**Tablica 20. Uzorak sa 10% školjaka**

Stanje uzorka	Iznos prodora 10 s, mm	Korekcija, mm	Iznos prodora 30 s, mm	Korekcija, mm	Iznos prodora 60 s, mm	Korekcija, mm
<u>suho</u>	<u>0,18</u>	<u>0,16</u>	<u>0,19</u>	<u>0,17</u>	<u>0,195</u>	<u>0,175</u>
<u>suho</u>	<u>0,18</u>	<u>0,16</u>	<u>0,19</u>	<u>0,17</u>	<u>0,195</u>	<u>0,175</u>
mokro	0,16	0,14	0,165	0,145	0,17	0,15
mokro	0,155	0,135	0,165	0,145	0,17	0,15
mokro	0,16	0,14	0,17	0,15	0,17	0,15

Rezultati prikazani tablicom 20 pokazuju da su vrijednosti prodora kuglice kod uzoraka sa 10% MŠ za 14% niže u mokrom od vrijednosti u suhom stanju.

**Tablica 21. Uzorak sa 15% školjaka**

Stanje uzorka	Iznos prodora 10 s, mm	Korekcija, mm	Iznos prodora 30 s, mm	Korekcija, mm	Iznos prodora 60 s, mm	Korekcija, mm
<u>suho</u>	<u>0,195</u>	<u>0,175</u>	<u>0,2</u>	<u>0,18</u>	<u>0,2</u>	<u>0,18</u>
<u>suho</u>	<u>0,19</u>	<u>0,17</u>	<u>0,195</u>	<u>0,175</u>	<u>0,2</u>	<u>0,18</u>
mokro	0,175	0,155	0,18	0,16	0,185	0,165
mokro	0,175	0,155	0,18	0,16	0,185	0,165
mokro	0,18	0,16	0,185	0,165	0,19	0,17

Rezultati prikazani tablicom 21 pokazuju da su vrijednosti prodora kuglice kod uzoraka sa 15% MŠ za 7% niže u mokrom od vrijednosti u suhom stanju.

Nakon mjerenja vrijednosti dubine prodiranja kuglice i oduzete korekcije izračunala se tvrdoća prema navedenoj formuli (4).

Rezultati tvrdoće navedeni su u tablicama:

**Tablica 22. Uzorak sa 0% školjaka**

Stanje uzorka	Korekcija, mm	Tvrdoća 10 s, N/mm <sup>2</sup>	Korekcija, mm	Tvrdoća 30 s, N/mm <sup>2</sup>	Korekcija, mm	Tvrdoća 60 s, N/mm <sup>2</sup>
<u>suho</u>	<u>0,16</u>	<u>143,18</u>	<u>0,17</u>	<u>134,75</u>	<u>0,175</u>	<u>130,90</u>
<u>suho</u>	<u>0,16</u>	<u>143,17</u>	<u>0,165</u>	<u>138,84</u>	<u>0,17</u>	<u>134,75</u>
mokro	0,155	147,79	0,17	134,75	0,175	130,90
mokro	0,16	143,18	0,17	134,75	0,175	130,90
mokro	0,16	143,18	0,17	134,75	0,175	130,90

Rezultati prikazani tablicom 22 pokazuju da su vrijednosti tvrdoće kod uzoraka sa 0% MŠ za 1% niže u mokrom od vrijednosti u suhom stanju.

**Tablica 23. Uzorak sa 5% školjaka**

Stanje uzorka	Korekcija, mm	Tvrdoća 10 s, N/mm <sup>2</sup>	Korekcija, mm	Tvrdoća 30 s, N/mm <sup>2</sup>	Korekcija, mm	Tvrdoća 60 s, N/mm <sup>2</sup>
<u>suho</u>	<u>0,17</u>	<u>134,75</u>	<u>0,17</u>	<u>134,75</u>	<u>0,18</u>	<u>127,27</u>
<u>suho</u>	<u>0,175</u>	<u>130,90</u>	<u>0,17</u>	<u>134,75</u>	<u>0,18</u>	<u>127,27</u>
mokro	0,15	152,72	0,155	147,79	0,16	143,18
mokro	0,15	152,72	0,155	147,79	0,16	143,18
mokro	0,15	152,72	0,15	152,72	0,155	147,79

Rezultati prikazani tablicom 23 pokazuju da su vrijednosti tvrdoće kod uzoraka sa 5% MŠ za 13% više u mokrom od vrijednosti u suhom stanju.

**Tablica 24. Uzorak sa 10% školjaka**

Stanje uzorka	Korekcija, mm	Tvrdoća 10 s, N/mm <sup>2</sup>	Korekcija, mm	Tvrdoća 30 s, N/mm <sup>2</sup>	Korekcija, mm	Tvrdoća 60 s, N/mm <sup>2</sup>
<u>suho</u>	<u>0,16</u>	<u>143,18</u>	<u>143,16</u>	<u>134,75</u>	<u>134,73</u>	<u>130,90</u>
<u>suho</u>	<u>0,16</u>	<u>143,18</u>	<u>143,16</u>	<u>134,75</u>	<u>134,73</u>	<u>130,90</u>
mokro	0,14	163,63	163,61	157,99	157,97	152,72
mokro	0,135	169,69	169,67	157,99	157,97	152,72
mokro	0,14	163,63	163,61	152,72	152,70	152,72

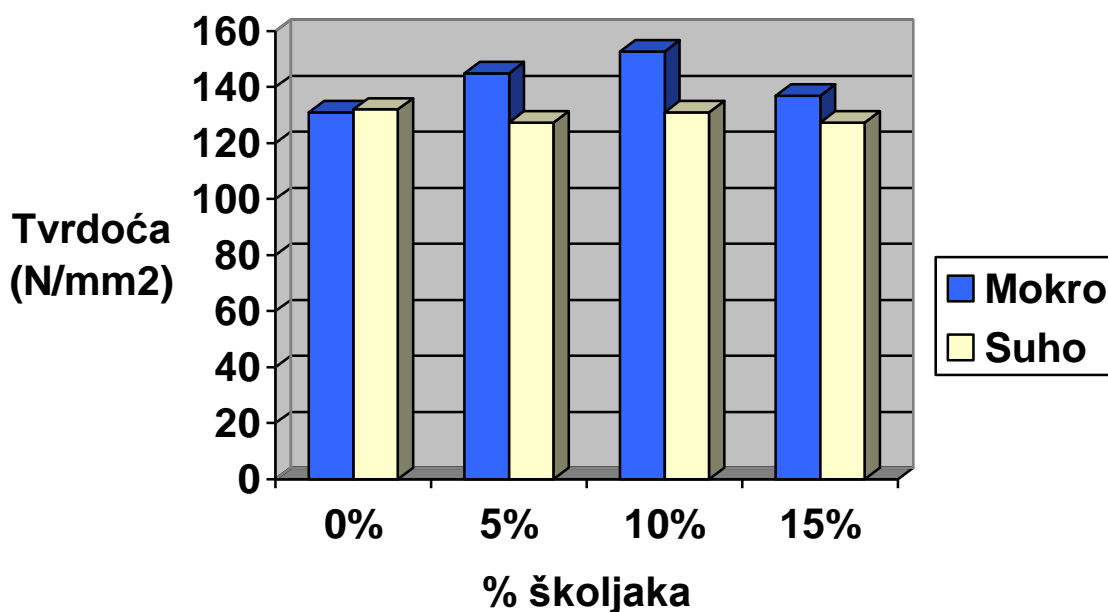
Rezultati prikazani tablicom 24 pokazuju da su vrijednosti tvrdoće kod uzoraka sa 10% MŠ za 17% više u mokrom od vrijednosti u suhom stanju.

**Tablica 25. Uzorak sa 15% školjaka**

Stanje uzorka	Korekcija, mm	Tvrdoća 10 s, N/mm <sup>2</sup>	Korekcija, mm	Tvrdoća 30 s, N/mm <sup>2</sup>	Korekcija, mm	Tvrdoća 60 s, N/mm <sup>2</sup>
<u>suho</u>	<u>0,175</u>	<u>130,90</u>	<u>0,18</u>	<u>127,27</u>	<u>127,25</u>	<u>127,27</u>
<u>suho</u>	<u>0,17</u>	<u>134,75</u>	<u>134,73</u>	<u>130,90</u>	<u>130,88</u>	<u>127,27</u>
mokro	0,155	147,79	147,78	143,18	143,16	138,84
mokro	0,155	147,79	147,78	143,18	143,16	138,84
mokro	0,16	143,18	143,16	138,84	138,82	134,75

Rezultati prikazani tablicom 25 pokazuju da su vrijednosti tvrdoće kod uzoraka sa 15% MŠ za 9% više u mokrom od vrijednosti u suhom stanju.





Slika 40. Tvrdća u mokrom i suhom stanju

Iz histograma na slici 40 vidljivo je da tvrdća uzoraka sa česticama MŠ u mokrom stanju bilježi rast od 14% za uzorak s 5% MŠ, 17% za uzorak s 10% MŠ te 8% za uzorak sa 15% MŠ. Pad tvrdće od 1,7% zabilježen je kod uzorka bez čestica, 0%MŠ.

U mokrom stanju tvrdća ima najnižu vrijednost kod uzoraka koji sadržavaju 0% čestica MŠ. Najvišu vrijednost ima za 10% MŠ. Vrijednosti tvrdće za 0% MŠ i 5% MŠ razlikuju se za 11%. Uzorci s 10% MŠ imaju 18% višu vrijednost tvrdće od uzoraka s 0% čestica, dok uzorci s 15% MŠ imaju 6% više vrijednosti od uzoraka s 0% MŠ.

Vidljivo je da tvrdća u suhom stanju ima najnižu vrijednost kod uzoraka koji sadržavaju 5% i 15% čestica MŠ. Najvišu vrijednost ima za 0% MŠ. Vrijednosti tvrdće za 0% MŠ te 5% i 15% MŠ razlikuju se za 4%. Uzorci s 10% MŠ imaju 1,5% nižu vrijednost tvrdće od uzoraka s 0% čestica.

## 6.5. Tlačno ispitivanje

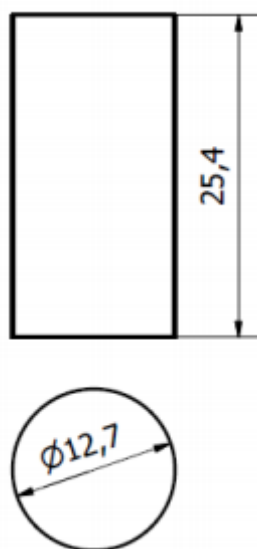
Ispitivanje statičke tlačne čvrstoće provodilo se na uređaju univerzalna kidalica WPM EU 40 MOD u Laboratoriju za mehanička ispitivanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje – Zagreb, koja je prikazana na slici 41.



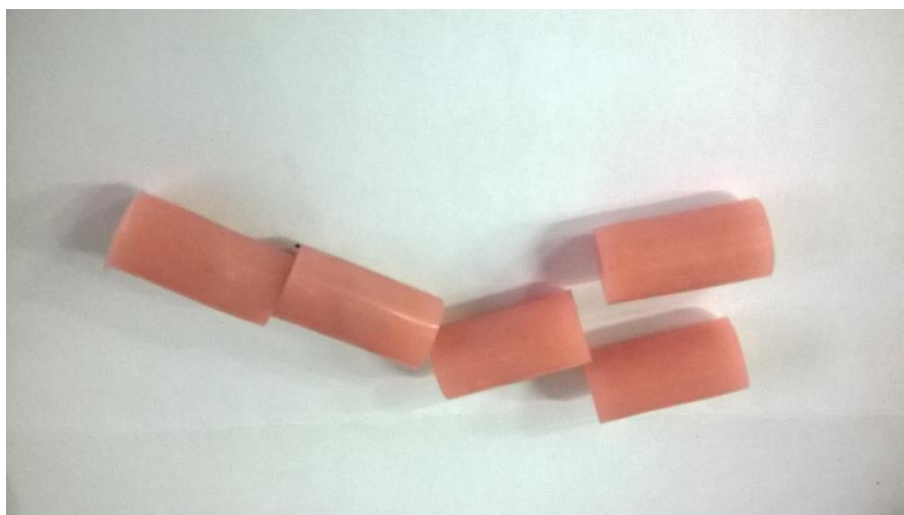
**Slika 41. Univerzalna kidalica WPM EU 40 MOD**

Ispitivanje tlačne čvrstoće se provodi kako bi se utvrdila granica pri kojoj dolazi do kritičnog tlačnog naprezanja. Ispitivanje se provelo prema normi ASTM D695. Izgled i dimenzije epruvete za ispitivanje prikazani su na slici 42., a originalni ispitni uzorci na slici 43.

Tijekom ispitivanja tlačne čvrstoće nije došlo do loma epruvete, već do sabijanja. Sabijene epruvete za ispitivanje prikazane su na slici 44.



**Slika 42. Izgled epruvete za ispitivanje tlačne čvrstoće**



**Slika 43. Izgled uzoraka za ispitivanje**

Pri ispitivanju tlačne čvrstoće koristilo se pet epruveta u mokrom stanju te pet epruveta u suhom stanju. Ispitivali su se uzorci bez školjaka, 0% MŠ te sa 5% MŠ, 10% MŠ i 15% MŠ.



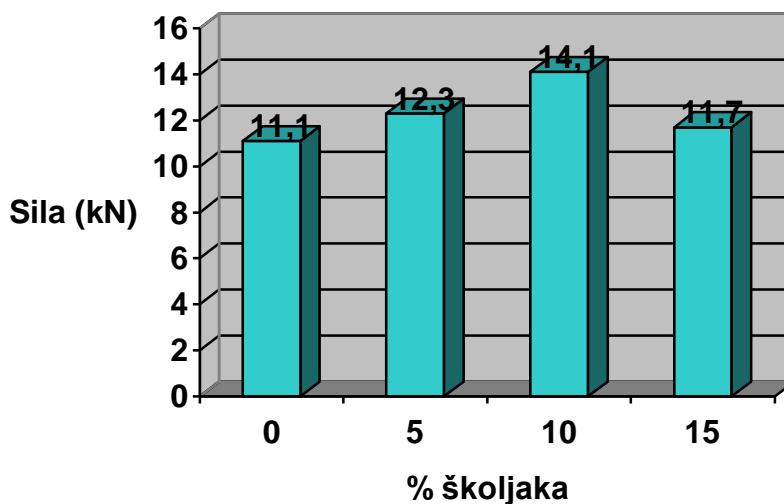
**Slika 44. Deformirane (sabijene) epruvete nakon ispitivanja**

Uzorak za ispitivanje stavlja se između dvije plohe te tlačio, kako je prikazano na slici 45.



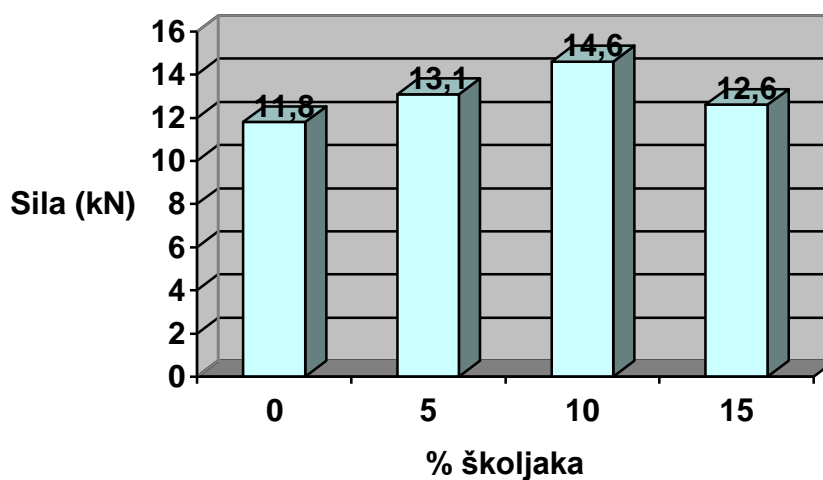
**Slika 45. Uzorak između dvije plohe prije sabijanja**

Tokom ispitivanja kontinuirano se bilježila sila na računalu potrebna za sabijanje epruvete za 10 mm, sabijanje je određeno normom ASTM D695. Visina epruvete prije ispitivanja iznosila je 25,4 mm nakon ispitivanja 15,4 mm.



Slika 46. Sila potrebna za sabijanje epruvete u mokrom stanju

Na slici 46 vidljivo je da uzorak s 0% MŠ pokazuje najlošije rezultate u mokrom stanju tj. potrebna mu je najniža vrijednost sile koja će sabiti uzorak. Prilikom sabijanja uzorak ne puca nego poprima bačvasti oblik. Najviše vrijednosti sile pokazuje uzorak sa 10% MŠ. Sila je veća 27% nego kod uzorka sa 0% MŠ. Uzorak sa 15% MŠ pokazuje 5% višu vrijednost sile od uzorka sa 0% MŠ.



Slika 47. Sila potrebna za sabijanje u suhom stanju epruvete

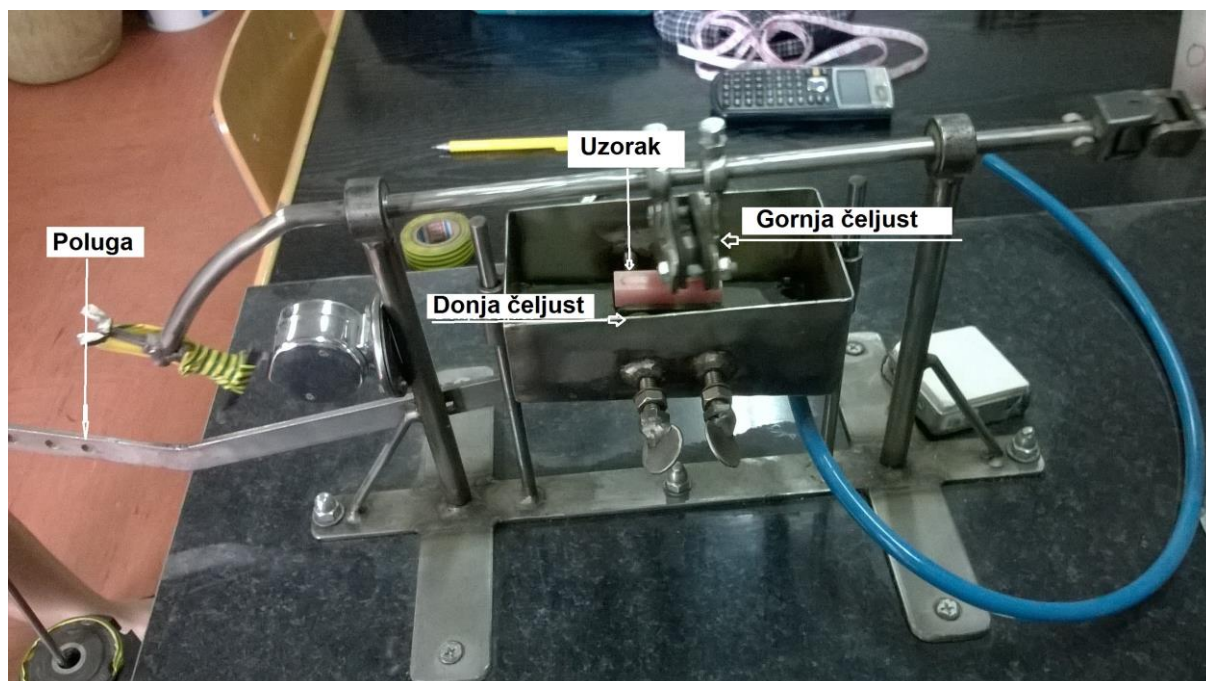
Na slici 47 prikazane su vrijednosti sile sabijanja uzoraka u suhom stanju. Vidljivo je da uzorak s 0% MŠ pokazuje najlošije rezultate u tj. potrebna mu je najniža vrijednost sile koja će sabiti uzorak. Najviše vrijednosti sile pokazuje uzorak sa 10% MŠ. Sila je veća 24% nego kod uzorka sa 0% MŠ. Uzorak sa 15% MŠ pokazuje 7% višu vrijednost sile od uzorka sa 0% MŠ.

Uzorci u suhom stanju pokazuju prosječno 8% više vrijednosti sile sabijanja nego u mokrom stanju.

## 6.6. Klizno trošenje

Ispitivanje na klizno trošenje provedeno je u Laboratoriju za tribologiju, Fakultet strojarstva i brodogradnje – Zagreb. Laboratorij posjeduje uređaj za ispitivanje kliznog trošenja prikazan na slici 51.

Uređaj je pokretan elektromotorom.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se učvrsti u gornju čeljust, a ispitivani uzorak u donju čeljust. Nakon opterećenja uzorka utegom preko poluge, uzorci dolaze u međusobni dodir. Uključivanjem elektromotora gornji uzorak klizi o površini donjeg.



Slika 48. Uređaj za ispitivanje kliznog trošenja



Tribo par za ispitivanje kliznog trošenja je keramika  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prikazana na slici 49 i polimer PMMA s česticama MŠ.



**Slika 49. Keramika  $\text{Al}_2\text{O}_3$**

Broj ponavljanja iznosio je 2000, a opterećenje 20 N. Ispitivala su se dva uzorka u suhom, te tri u mokrom stanju.

Dimenzije uzoraka iznosile su 85x10x10 mm, a prikazani su slikom 50.



**Slika 50. Uzorak prije trošenja**

Prije početka ispitivanja na klizno trošenje uzorcima se mjeri masa na vagi E, Mettler u Laboratoriju za tribologiju, slika 52. Nakon ispitivanja uzorcima se ponovo mjeri masa, ispitani uzorci prikazani su slikom 51. Rezultat mjerenja je gubitak mase. U idućim tablicama prikazani su rezultati mjerenja.



Slika 51. Ispitani uzorci na trošenje

Tablica 26. Rezultati ispitivanja uzorka bez čestica školjaka

Redni broj epruvete	Prije ispitivanja, $m$ (g)	Nakon ispitivanja, $m$ (g)	Gubitak mase, $m$ (g)
Suho, 1	7,768	7,7652	0,0028
Suho, 2	7,6821	7,6795	0,0026
$\bar{x}$			<b>0,0027</b>
Mokro, 3	7,9272	7,9239	0,0033
Mokro, 4	8,1061	8,103	0,0031
Mokro, 5	8,0376	8,0344	0,0032
$\bar{x}$			<b>0,0032</b>



**Tablica 27. Rezultati ispitivanja uzorka sa 5% čestica školjaka**

Redni broj epruvete	Prije ispitivanja, $m$ (g)	Nakon ispitivanja, $m$ (g)	Gubitak mase, $m$ (g)
Suho, 1	8,6375	8,6342	0,0033
Suho, 2	8,0913	8,0882	0,0031
$\bar{x}$			<b>0,0032</b>
Mokro, 3	8,8954	8,8929	0,0025
Mokro, 4	8,4823	8,4795	0,0028
Mokro, 5	8,3716	8,3688	0,0028
$\bar{x}$			<b>0,0027</b>

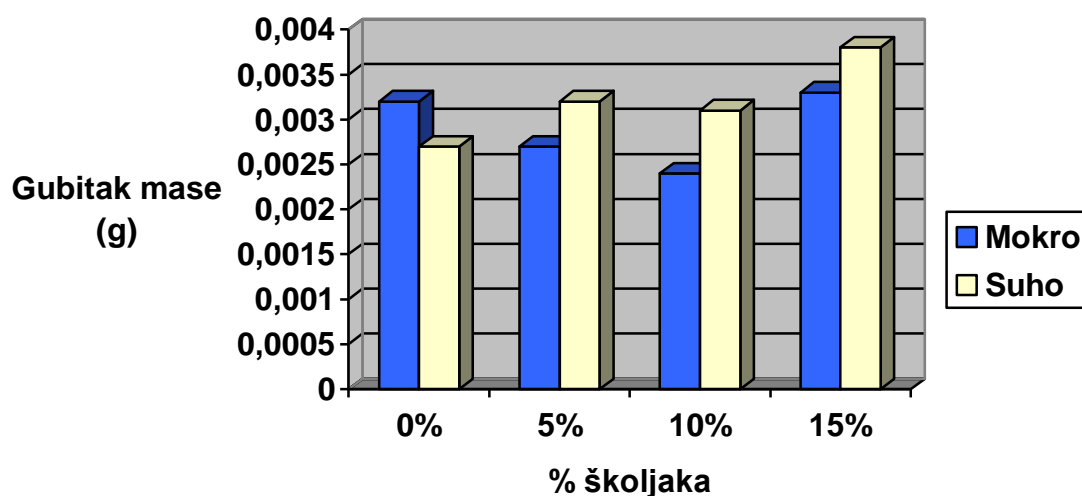
**Tablica 28. Rezultati ispitivanja uzorka sa 10% čestica školjaka**

Redni broj epruvete	Prije ispitivanja, $m$ (g)	Nakon ispitivanja, $m$ (g)	Gubitak mase, $m$ (g)
Suho, 1	8,2171	8,2138	0,0033
Suho, 2	7,9697	7,9668	0,0029
$\bar{x}$			<b>0,0031</b>
Mokro, 3	8,1559	8,1537	0,0022
Mokro, 4	8,3455	8,343	0,0025
Mokro, 5	7,9405	7,938	0,0025
$\bar{x}$			<b>0,0024</b>

**Tablica 29. Rezultati ispitivanja uzorka sa 15% čestica školjaka**

Redni broj epruvete	Prije ispitivanja, $m$ (g)	Nakon ispitivanja, $m$ (g)	Gubitak mase, $m$ (g)
Suho, 1	8,4894	8,4854	0,004
Suho, 2	8,4001	8,3965	0,0036
$\bar{x}$			<b>0,0038</b>
Mokro, 3	8,5233	8,52	0,0033
Mokro, 4	8,4464	8,4429	0,0035
Mokro, 5	8,3625	8,3594	0,0031
$\bar{x}$			<b>0,0033</b>

**Slika 52. Vaga E, Mettler**



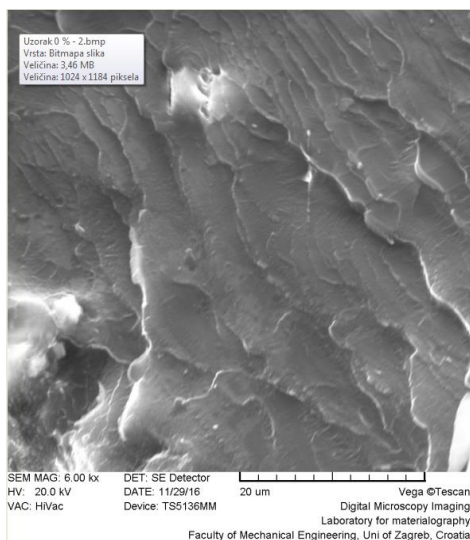
**Slika 53. Prikaz gubitka mase za uzorke u mokrom i suhom stanju**

Iz histograma na slici 53 vidljivo je da najmanji gubitak mase u mokrom stanju pokazuje uzorak koji sadrži 10% čestica MŠ. Otpornost na trošenje uzorka sa 10% MŠ je 25% bolja od uzorka koji sadrži 0% MŠ. Uzorak sa 15% MŠ ima 3% manju otpornost na trošenje od uzorka sa 0% MŠ dok uzorak koji sadrži 5% MŠ ima 16% bolju otpornost na trošenje od uzorka sa 0% MŠ.

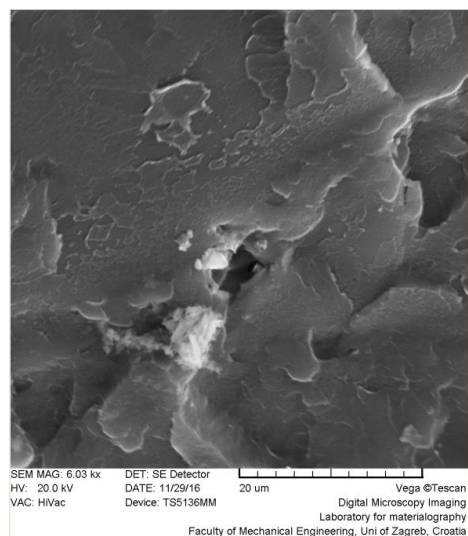
Najmanji gubitak mase u suhom stanju pokazuje uzorak koji sadrži 0% čestica MŠ. Otpornost na trošenje uzorka sa 10% MŠ je 15% lošija od uzorka koji sadrži 0% MŠ. Uzorak sa 15% MŠ ima 41% manju otpornost na trošenje od uzorka sa 0% MŠ dok uzorak koji sadrži 5% MŠ ima 19% manju otpornost na trošenje od uzorka sa 0% MŠ.

Dolazi se do zaključka da čestice utječu na gubitak mase. Vidljivo je da čestice povećavaju otpornost na trošenje u mokrom stanju. Uzorak sa 0% MŠ pokazuje lošije vrijednosti u mokrom stanju nego li u suhom stanju. Vrijednosti gubitka mase u mokrom stanju su niže što pokazuje da je biokompozit otporniji na klizno trošenje u vlažnim uvjetima. Najveću otpornost na klizno trošenje pokazuje uzorak s 10% MŠ u mokrom stanju, 25 % veću od uzoraka s 0% MŠ.

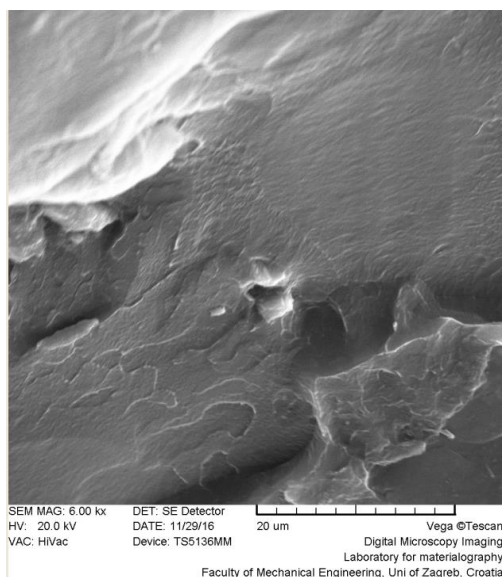
## 6.7. Analiza uzoraka skenirajućim elektronskim mikroskopom



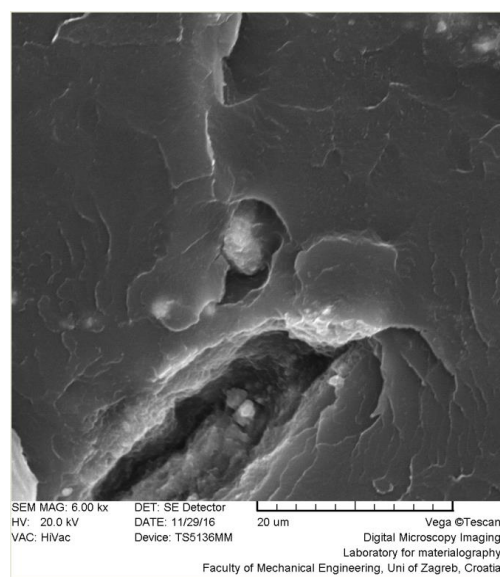
**Slika 54. Uzorak 0% MŠ**



**Slika 55. Uzorak 5% MŠ**



**Slika 56. Uzorak 10% MŠ**



**Slika 57. Uzorak 15% MŠ**

Na prethodnim slikama (slika 54 – slika 57) prikazana je analiza površine uzoraka skenirajućim elektronskim mikroskopom. Povećanje je iznosilo 6000 puta.

Kod uzoraka sa 15% MŠ su čestice aglomerirale. Zaključuje se da su zbog aglomeracije uzorci lošijih svojstava.

## 7. ZAKLJUČAK

Biomaterijali obuhvaćaju širok spektar materijala za primjenu u medicini i stomatologiji. Mnogi biomaterijali koriste se u protetska sredstva u dentalnoj, ortopedskoj, kardiovaskularnoj i rekonstruktivnoj kirurgiji.

Za primjenu biomaterijala važna je biokompatibilnost sa okolnim tkivima. Korišteni PMMA sa česticama morskih školjaka trebao bi obzirom na svojstva zauzeti veću primjenu prilikom izrade zubnih proteza nego li sami PMMA.

Vrijednost savojne čvrstoće kod uzoraka s 10% MŠ u mokrom i suhom stanju pokazuje najviše vrijednosti, a uzorak 15% MŠ najniže u oba stanja.

Savojni modul elastičnosti najvišu vrijednost pokazuje kod uzoraka s 0% čestica MŠ u suhom stanju. Obzirom da se zubne proteze koriste u mokrom okruženju, gdje uzorak s 10% MŠ pokazuje najviše vrijednosti. Uzorci s 5% MŠ i 15% MŠ pokazuju najniže vrijednosti savojnog modula elastičnosti u oba stanja.

Najviše rezultate udarnog rada loma pokazuju uzorci koji sadrže 5% MŠ u mokrom stanju. Vidljivo je da čestice na udarni rad loma u mokrom stanju pozitivno utječu na uzorak povišujući vrijednost udarnog rada loma u mokrom stanju, obzirom na suho. U suhom stanju najbolje rezultate pokazuje uzorak s 0% MŠ. Najlošijim u oba stanja pokazao se uzorak s 15% MŠ.

Uzorak sa 10% MŠ pokazuje najvišu vrijednost tvrdoće u mokrom stanju dok uzorak s 0% MŠ najvišu vrijednost pokazuje u suhom stanju. Najnižu vrijednost tvrdoće u mokrom stanju pokazuje uzorak s 0% MŠ.

Prilikom tlačnog ispitivanja uzorci u mokrom stanju pokazuju 8 % nižu vrijednost sile sabijanja od uzoraka u suhom stanju. Najniža vrijednost sile sabijanja zabilježena je kod uzoraka s 0% MŠ, a najviša kod uzoraka s 10% MŠ.

Najbolju otpornost na trošenje pokazuju uzorci s 10% MŠ u mokrom stanju, a u suhom uzorci s 0% MŠ. U oba stanja uzorci s 15% MŠ pokazuju najnižu otpornost na trošenje.

U većini slučajeva rezultati ispitivanja pokazuju bolja svojstva biokompozita koji sadrži čestice MŠ. Najboljim se pokazao biokompozit sa 10% MŠ. Zaključuje se da čestice poboljšavaju ispitivana svojstva biokompozitu.

## LITERATURA

- [1] The Biomedical Engineering Handbook, Second Edition - Section 04 Biomaterials
- [2] Anusavice KJ (Ed). Phyllips Science of Dental Materials. Philadelphia: W.B.Saunders Company, 1996.
- [3] J.R. Davis, Handbook of Materials for Medical Devices
- [4] Izazovi i poticaji, Kem. Ind. 54 (3) 131–134 (2005)
- [5] Jerolimov, V. i suradnici.: Osnove stomatoloških materijala, Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2005.
- [6] <http://www.ffri.uniri.hr/~zvonimir/Materijali/08Kompoziti>
- [7] M. Šercer: Predavanja – Prerada kompozitnih tvorevina, FSB, Zagreb, 2008./2009.
- [8] G. Marić: Predavanja – Kompozitni materijali, FSB, Zagreb, 2012./2013.
- [9] Kunststoffe-ein Werkstoff macht Karriere, izdavač Glenz W., Otto Kratz, So fing es an, Carl Hanser Muenchen Wien 1985.
- [10] Brian Marr, Rubber revolutionary, Materials World, Novembar 2011, 25-27
- [11] Tolinski, M.: Thermosets stay forever young, Plastic Engineering, (2008)2, [www.4spe.org](http://www.4spe.org).
- [12] Filetin, T., Kovačiček, F., Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2007.
- [13] [https://www.google.hr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&cad=rja&uact=8&ved=0CDMQFjADahUKEwiTw6\\_d6cjHAhXDXRQKHRibAJg&url=http%3A%2F%2Fnebm.ist.utl.pt%2Frepositorio%2Fdownload%2F2703%2F2&ei=w8feVdPVMsO7UZi2\\_gsAJ&usg=AFQjCNGiz7wgSPFtpRHKep87Qi4fif2l0w](https://www.google.hr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&cad=rja&uact=8&ved=0CDMQFjADahUKEwiTw6_d6cjHAhXDXRQKHRibAJg&url=http%3A%2F%2Fnebm.ist.utl.pt%2Frepositorio%2Fdownload%2F2703%2F2&ei=w8feVdPVMsO7UZi2_gsAJ&usg=AFQjCNGiz7wgSPFtpRHKep87Qi4fif2l0w)
- [14] <http://www.imes-icore.de/eng/baltic-denture-system-by-merz-dental.html>
- [15] Nada Galić, Jozo Šutalo, Goranka Prpić-Mehićić, Ivica Anić, Zavod za bolesti zubi, Dentalni amalgam, Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu
- [16] Franz M., Kovačiček F., Novosel M., Indof J., Inženjerski priručnik ip4, 1. svezak, ŠK, Zagreb, 1998.
- [17] Mehaničke osobine materijala  
[https://www.google.hr/?gfe\\_rd=cr&ei=KqdvV\\_PJEqXb8Af4voewAQ#q=mehani%C4%8Dke+osobine+materijala](https://www.google.hr/?gfe_rd=cr&ei=KqdvV_PJEqXb8Af4voewAQ#q=mehani%C4%8Dke+osobine+materijala)

[18] <http://www.ivoclarvivadent.com.hr/hr/productcategories/zavrshi/probase-cold>

## **PRILOZI**

### **I. CD-R disc**